Veränderung der chemischen und antimikroben Eigenschaften von Fettsäureestern bei Oxydation durch Luft

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Fritz Conradin

aus Chur (Schweiz)

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1939
Tag der Promotion: 21. November 1939

Druck von Thomas & Hubert, Spezialdruckerei für Dissertationen, Weida i. Thür.

N 81

Referenten: Herr Prof. Dr. Dr. Th. Sabalitschka

Herr Prof. Dr. C. Mannich

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Im Gedenken an meinen lieben Vater

gestorben am 26. Juni 1939

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543927_0026

Pflanzenöle und tierische Fette wurden schon seit langem bei vielen Völkern der tropischen Regionen zur Heilung von Hautkrankheiten benutzt. Auch in der modernen Medizin finden diese Mittel wieder therapeutische Verwendung. Bekannt sind vor allem die Erfolge, welche bei der Behandlung von Lepra (Aussatz) mit Chaulmoograöl erzielt worden sind. Ähnliche Resultate hat man mit Lebertran und Lebertranpräparaten (Na-Salze und Äthylester der Lebertranfettsäuren) zu verzeichnen. Diese Präparate finden bei der Bekämpfung der Lungentuberkulose Anwendung[1]. Mit Lebertranverbänden wurden in der Wundbehandlung hervorragende Erfolge erzielt[2].

Eine eindeutige Erklärung dieser Erscheinungen gibt es bis heute nicht. Aber aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die Öle hauptsächlich bei der Bekämpfung von Infektionen oder bei Infektionsgefahr Anwendung finden. Es liegt also nahe, anzunehmen, daß die Heilerfolge einer antimikroben Wirkung dieser Stoffe zuzuschreiben sind.

Dabei ist noch nicht geklärt, ob die Fette direkt auf die Kleinlebewesen wirken oder im menschlichen Körper erst Abwehrkräfte organisieren. Beim Lebertran könnte man auch an eine Wirkung der Vitamine denken.

Mit Chaulmoograöl und Lebertran sind Reagenzglasversuche gemacht worden, aus welchen hervorgeht, daß durch diese beiden Öle vor allem säurefeste Bakterien (Lepraerreger, Tuberkelbazillen) angegriffen werden, während die säureempfindlichen erheblich widerstandsfähiger sind[3].

---

[1] Rouillard, Presse méd. *32*, 929 (1924).

[2] Rosse, Münch. Med. Wschr. *83*, 601 (1936).

[3] Schloßberger und Prigge, Z. Hyg. *99*, 186 (1923).

Bekannt ist ferner die bakterizide Wirkung von Leinöl. So beobachtete z. B. Mazetti eine abtötende Wirkung mit gekochtem Leinöl[4]. Bitter stellte eine bakterizide Wirkung bei Linoleum, das ein Umwandlungsprodukt des Leinöls enthält, fest[5]. J. Vallé berichtet über bakterientötende Leinölanstriche[6].

Eine Reihe ungesättigter Fettsäuren wurde in neuerer Zeit unter dem Namen Vitamin F zusammengefaßt[7]. Diese finden vor allem in der Kosmetik Verwendung. Ob ihnen eine spezifische Wirkung in minimalen Mengen zukommt, steht allerdings nicht sicher fest.

Die Erforschung der Ursachen der bakteriziden Wirkung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die Versuche, die den Fragenkomplex klären sollen, können am lebenden Organismus (Tierversuch) ausgeführt werden. Außerdem kann man die Versuche in vitro im Reagenzglas anstellen. Dabei scheidet die Möglichkeit, daß sekundär im tierischen Organismus Abwehrkräfte in Funktion treten, aus.

Die natürlichen Fette sind Mischungen von Triglyceriden der Fettsäuren. Als Begleitstoffe enthalten sie meistens geringe Mengen freier Säuren, Phosphatide, Wachsalkohole, Sterine, Kohlenwasserstoffe, Riechstoffe und Harze[8]. Lebertran enthält Vitamine, denen man eine Wirkung zuschreiben konnte.

Es bestand also die Möglichkeit, daß die abtötende Wirkung nicht bei den Fetten oder Ölen selbst, sondern bei den ständigen Begleitstoffen liegt. Ferner konnten die antimikroben Eigenschaften als eine Funktion der Konstitution der Fette aufgefaßt werden. So ist z. B. die Vermutung ausgesprochen worden, daß beim Chaulmoograöl der fünfgliedrige Kohlenstoffring und die in ihm enthaltene Doppelbindung für die therapeutische Wirkung maßgebend sind[9]. Eine ähnliche Annahme könnte auch beim Leinöl und beim Lebertran getroffen werden, indem man den stark ungesättigten Charakter der in diesen Ölen enthaltenen Fettsäuren für die Wirksamkeit verantwortlich macht. Aber auch eine andere Möglichkeit war in Betracht zu ziehen. Die Öle konnten ihre antimikroben Eigenschaften erst im Laufe der Zeit,

---

[4] A. d'Ig. *37*, 676 (1927), *39*, 25 und 285 (1929).

[5] Z. Hyg. *69* (1911).

[6] C. 1936, I, 2841.

[7] Soap. Perf. and Cos. Sept. Okt. Nov. 1937.

[8] Grün, Analyse der Fette und Wachse, Berlin 1925, S. 2.

[9] Fischl und Schloßberger, Handbuch der Chemotherapie, S. 67, Leipzig 1934.

während welcher sie chemische und kolloidale Umwandlungen (Verderben, Trocknen) durchmachen, erhalten.

Um einen möglichst klaren Einblick zu erhalten, war es erforderlich, mit synthetischen Fettsäureresten zu arbeiten. Das hatte den großen Vorteil, daß man es mit einheitlichen chemisch wohldefinierten Verbindungen zu tun hatte.

Auf Anregung von Herrn Prof. Th. Sabalitschka prüfte ich

I. die Veränderungen von Ölsäure-, Ricinolsäure- und Leinölsäureäthylester unter verschiedenen Oxydationsbedingungen und

II. die Wirkung der dabei erhaltenen Umwandlungsprodukte gegenüber Mikrobien.

I.

Die Konstitution der Ölsäure ist sichergestellt durch die oxydative Spaltung mit Permanganat oder Chromsäure[1], vor allem aber durch die Arbeiten von Harries, welcher die Ölsäure einer Oxydation mit ozonisiertem Sauerstoff unterwarf und das entstandene Ozonid (Perozonide und Überperozonide lassen sich durch Behandeln mit Natriumbikarbonat in normale Ozonide überführen) durch Erhitzen mit Wasser oder Eisessig spaltete[2]. Ölsäure ist demnach eine Oktadeken-(9)-säure-(1):

$$CH_3-(CH_2)_5CH_2-CH_2-CH=CH_2-(CH_2)_7-COOH.$$

Auch die Konstitution der Ricinolsäure ist bewiesen. So folgt z. B. aus den Zerfallsprodukten der destruktiven Destillation[3], ferner durch die Überführung in Ricinstearolsäure, deren Konstitution analog wie die der Stearolsäure durch Umlagerung des Oxims und Spaltung des Umlagerungsproduktes nachgewiesen wurde[4], daß es sich um eine Oktadeken-(9)-ol-(12)-säure-(1) handelt:

$$CH_3-(CH_2)_5\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH.$$

Sie ist also analog gebaut wie die Ölsäure, trägt aber zum Unterschied zu dieser in β-Stellung zur Doppelbindung eine Hydroxylgruppe. Sie kann theoretisch als erstes Oxydationsprodukt der Ölsäure aufgefaßt werden.

---

[1] Edmed, J. Ch. Soc. *73*, 627 (1898).
[2] B. *36*, 3728 (1906); Ann. *318*, 343 (1906).
[3] Krafft, B. *10*, 2034 (1877); B. *21*, 2730 (1888).
[4] Goldsobel, B. *27*, 3121 (1894).

Die Konstitution der Leinölsäure (Linolsäure) ist geklärt durch Arbeiten von Peters[5] und Goldsobel[6]. Danach handelt es sich um eine Oktadekadien-(9, 12)-säure-(1).

$$CH_3(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH.$$

Vorerst war an Hand der bisherigen Arbeiten ein klares Bild über das Verderben der Ölsäure resp. ihrer Ester zu schaffen. Denn nur mit Hilfe genauer Vorstellungen der Ölsäureranzigkeit konnte ich hoffen, einen Einblick in die Veränderung der Ölsäure bei der Oxydation und der dadurch gegebenen Möglichkeit des Auftretens einer antimikroben Wirkung zu gewinnen.

An sich sind in der einschlägigen Literatur Ansätze dazu vorhanden, die Ölsäureranzigkeit und das Trocknen der Öle unter einem Gesichtswinkel zu betrachten, und somit die Grenze zwischen trocknenden und nichttrocknenden Ölen fallen zu lassen[7]. Eine klare Theorie aber, die den Zusammenhang zwischen einem nichttrocknenden Öl und einem trocknenden verständlich machen würde und gleichzeitig wenigstens teilweise eine Erklärung zur Entstehung der mannigfaltigen Abbauprodukte bei der Ölsäureranzigkeit gibt, existiert bis heute nicht. Es rührt dies wohl vor allem daher, daß man im allgemeinen gewohnt ist, die Ölsäureranzigkeit und das Trocknen der fetten Öle gesondert zu betrachten.

Es seien kurz die hauptsächlichsten Theorien über das Trocknen der Öle und anschließend über die Ölsäureranzigkeit skizziert. Besonders Scheiber und Eibner haben zur Klärung des Problems des Öltrocknens beigetragen.

Danach müssen in erster Linie die sog. resinophoren Gruppen für die Trocknung (Polymerisation, Bildung von Standöl, Bildung von Oxynen) verantwortlich gemacht werden[8].

Als resinophore Gruppen sind z. B. folgende angeführt:

$$-CH=CH-CH=CH-$$

$$-CH=CH-\underset{|}{C}=O.$$

---

[5] Monatsh. Bd. 7, 533 (1868).

[6] Ch. Ztg. *30*, 825 (1906).

[7] Eibner und Münzinger, Chem. Um. *32*, 152, 166 (1925); Eibner und Rasquin, Chem. Um. *33*, 35 (1926); Scheiber, Angew. Ch. *40*, 1279 (1927).

[8] Scheiber, Farbe und Lack, 1926, 295; 1935, 411/422.

Diese Komplexe, welche allein zur direkten Polymerisation fähig sind, sind charakterisiert durch ein System konjugierter Doppelbindungen. Die Verfilmung eines Öles ist einzig und allein die Folge einer vorangehenden Makromolekülbildung von solchem Ausmaß, daß die neu entstandenen Komplexe schließlich als dispers kolloidale Phase auftreten bzw. koagulieren können[9]. Daraus ist zu schließen, daß lediglich das Holzöl, das Triglycerid der Elaeostearinsäure, welche ein dreifach ungesättigtes System konjugierter Doppelbindungen besitzt, direkt polymerisationsfähig, d. h. trockenfähig ist. Dem Leinöl und dem Mohnöl, welche beide nur über isolierte Doppelbindungen verfügen, kommt ein direktes Trockenvermögen nicht zu. Erst im Laufe oxydativer Umwandlungen, die beim Holzöl nicht notwendig sind, erhält Leinöl und Mohnöl resinophore Gruppen und damit die Fähigkeit des Trocknens. Mittel, welche die Oxydation verhindern, halten beim Leinöl und Mohnöl auch ein Trocknen hintan, nicht aber beim Holzöl[10]. Gestützt wird diese Theorie auch durch die Gewinnung eines synthetischen Öles mit zweifach konjugierter Doppelbindung durch Wasserabspaltung aus Ricinolsäure[11]. Das Triglycerid dieser sog. Ricinensäure [Oktadekadien-(9, 11)-säure-(1)] trocknet im Gegensatz zum Mohnöl, dessen Hauptbestandteil, die Linolsäure, ein System isolierter Doppelbindungen besitzt, sehr leicht.

Im folgenden will ich nun die Theorien, die die Ölsäureranzigkeit erklären sollen, anführen. Hervorragend an der Klärung der Ölsäureranzigkeit und der Entstehung der dabei sich bildenden Spaltprodukte sind vor allem Powick[12] und Tschirch und Barben[13] beteiligt. Erwähnt müssen ferner die Arbeiten von Scala[14] werden, der eine große Anzahl von Spaltprodukten, so besonders auch Önanthol (Heptylaldehyd), isoliert hat. Hierher gehören auch gewisse Arbeiten von Täufel[15], welche sich mit derselben Aufgabe beschäftigen. Die Theorien, die eine Erklärung der Entstehung der mannigfaltigen Spaltprodukte geben, führen über labile Zwischenverbindungen zu Peroxyden. Diese konnten

[9] Scheiber, a. a. O.

[10] ebenso.

[11] Krafft, a. a. O.; Böttcher, Diss. Leipzig 1931; Scheiber, Farbe und Lack, 1929, 154; 1933, 280.

[12] Journ. agricult. Res. *26*, 323 (1923).

[13] Schweiz. Ap. Zeitg. *62*, 281.

[14] C. 1898, 439.

[15] Bio. Z. *219*, 345.

allerdings bei Fetten bisher noch nicht präparativ erfaßt werden[16]. Tschirch und Barben nehmen sogar die Entstehung von Ozoniden an, während Powick durch die Bildung von neuen Doppelbindungen und deren Oxydation zu einem Peroxyd der Linolensäure gelangt. Durch nachfolgende Spaltung dieser Oxydationsprodukte kommt man tatsächlich zu Körpern, die als Spaltprodukte der Ölsäureranzigkeit nachgewiesen worden sind. Sowohl die Theorie von Powick als auch die von Tschirch und Barben scheint gänzlich willkürlich gewählt und nur darauf gerichtet, unter allen Umständen zu Produkten zu gelangen, die als Spaltprodukte festgestellt wurden. Ferner lassen sie außer acht, daß nicht nur flüchtige Produkte entstehen, sondern auch ein Rückstand bleibt, der sogar den Hauptbestandteil ausmacht. Ferner wird für das Auftreten von Önanthol (Heptylaldehyd), welcher von Scala und in neuerer Zeit auch wieder von Täufel[17] festgestellt worden ist, keine einleuchtende Erklärung gegeben. Auch die Entstehung des Epihydrinaldehydes, der der Träger der sog. Kreisreaktion sein soll, ist nicht bewiesen.

Ich habe nun versucht, die Entstehung der Spaltprodukte experimentell festzustellen. Dabei war es weniger notwendig, die entstandenen Spaltprodukte zu isolieren, weil dies schon vielfach in der Literatur beschrieben ist, als vielmehr die chemischen Reaktionen, die zu den Spaltprodukten führen, an Hand von Kennzahlen näher zu verfolgen. Von Interesse wäre es allerdings gewesen, neue, bisher noch nicht isolierte Oxydationsprodukte, z. B. Peroxyde, zu isolieren. Es lag mir auch daran, Klarheit zu gewinnen, ob beim Ranzigwerden von Ölsäureestern sich ähnliche Reaktionen abspielen wie beim Trocknen von Ölen. Deswegen war es notwendig, den Rückstand der Ölsäureoxydation näher zu untersuchen, um festzustellen, ob sich hier tatsächlich Reaktionen abgespielt haben, die zu einem Trocknen führen. Dadurch, daß ich den Verlauf des Ranzigwerdens, resp. des Trocknens des Ölsäureäthylesters an Hand einer größeren Zahl von Kennzahlen und unter verschiedenen Bedingungen verfolgte, konnte ich auch gleichzeitig feststellen, ob irgend eine Parallelität zwischen Kennzahlen einerseits und antimikrober Wirkung andererseits zu beobachten war.

Die fetten ungesättigten Öle der Linolensäurereihe verändern sich schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit solcher Geschwindigkeit, daß unter diesen Bedingungen verwertbare

[16] Täufel, Angew. Ch. *49*, 48 (1936).

[17] a. a. O.

Untersuchungsergebnisse erhalten werden können. Bei den Estern der Öl-, Ricinol- und Linolsäure würde es aber zu lange dauern, bis man bei gewöhnlicher Temperatur zu brauchbaren Resultaten gelangt. Die Reaktion muß bei diesen Säureestern beschleunigt werden. Die Verwendung von Katalysatoren schied aus, weil diese sehr wohl einen Einfluß auf das Mikrobienwachstum haben können. Es wurde daher bei erhöhter Temperatur unter Einleiten von Luft gearbeitet.

Um die fortschreitende Oxydation zu charakterisieren, benutzte ich folgende Kennzahlen: die Jodzahl, die Hydroxylzahl, die Dienzahl, die Säurezahl, die Aktive-Sauerstoff-Zahl und die Peroxydzahl.

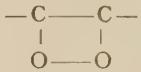
Die Veränderung der Jodzahl zeigt an, wie viele Doppelbindungen bei der Oxydation verschwinden.

Die Hydroxylzahl zeigt Hydroxylgruppen an.

Die Dienzahl dient dazu, ein System konjugierter Doppelbindungen zu charakterisieren.

Die Säurezahl konnte als Maßstab der fortschreitenden oxydativen Spaltung der Fettsäuremoleküle dienen.

Ein besonderes Merkmal eines oxydierten, ungesättigten Öles ist der Gehalt an aktivem Sauerstoff. Die Verbindungen, die den „aktiven" Sauerstoff enthalten, sind nicht durch strukturelle Vorstellungen gesichert. Man versteht darunter labile Verbindungen zwischen Sauerstoff und Substrat, ferner Moloxyde und Peroxyde[18]. Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffes durch Ausscheidung von Jod aus Jodkalium werden alle oxydierenden Körper erfaßt, also nicht nur die eigentlichen Peroxyde, die durch die Gruppe



charakterisiert sind.

Das verschiedenartige Verhalten des aktiven Sauerstoffes wurde übrigens nicht nur an autoxydierten Ölen beobachtet, sondern auch bei autoxydiertem Terpentinöl[19]. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit des aufgenommenen Sauerstoffes läßt sich leicht demonstrieren. Täufel und Seuß haben solche Versuche mit oxydiertem Olivenöl ausgeführt[18]. Oxydiertes Öl, das starke Reaktion mit Jodwasserstoffsäure gab, wurde so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis diese Reaktion beim

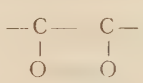
[18] Täufel und Seuß, Fettchem. Um. 1934, 107—113, 131—137.

[19] Fränkel, Diss. Darmstadt 1929.

Destillat negativ ausfiel. Der Rückstand hingegen gab immer noch positive Reaktion.

Die Bestimmung des gesamten aktiven Sauerstoffes beruht darauf, daß die in Frage kommenden Verbindungen durch Jodwasserstoffsäure reduziert werden und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert wird.

Um nur den peroxydischen Sauerstoff zu erfassen, ging Strohecker[20] von der bekannten Tatsache aus, daß sich Titan in saurer Lösung nur durch peroxydischen Sauerstoff in die orangefarbene sechswertige Stufe oxydieren läßt. Als qualitativer Nachweis der Peroxyde in autoxydierten Ölen ist diese Methode auch schon von Tschirch und Barben[21] angewandt worden. Strohecker baute nun auf dem Farbumschlag der blauen Titan (3)-chloridlösung in die orange Lösung der Pertitanstufe ein kolorimetrisches Verfahren auf, mit dessen Hilfe er den wahren Peroxydgehalt bestimmen wollte. Er erhielt dabei Werte, die zehn- bis hundertfach kleiner waren, als die Werte, die den Gehalt an aktivem Sauerstoff angaben, ermittelt nach Lea durch Oxydation von Jodwassertoff. Dieses Verfahren dürfte nur sehr ungenaue Werte ergeben. Ich habe nun die Methode so ausgearbeitet, daß man vergleichbare Zahlen erhält. Sie beruht darauf, daß das peroxydhaltige Öl mit Titan (3)-chlorid im Überschuß geschüttelt wird. Dann titriert man den Überschuß mit einer Ferrichloridlösung von bekannter Stärke zurück. Es zeigte sich im Laufe der Untersuchung, daß der Gehalt an Peroxydsauerstoff im allgemeinen etwa halb so groß ist wie der Gehalt an aktivem Sauerstoff. Es konnte aber auch eine Substanz isoliert werden, bei der beide Werte praktisch miteinander übereinstimmten. Es handelt sich bei ihr also um ein echtes Peroxyd, d. h. um eine Verbindung, die folgende Gruppe enthält:



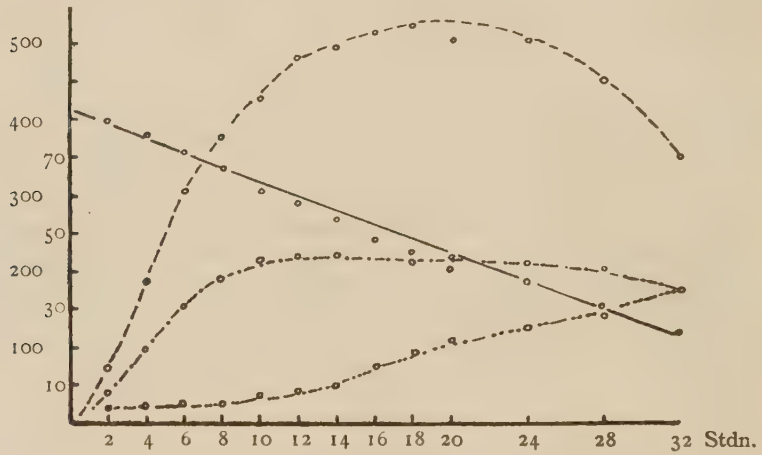
Vorversuche hatten gezeigt, daß beim Blasen von Ölsäureäthylester bei 100° der Gehalt an aktivem Sauerstoff erheblich steigt, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, z. B. auf 180°, stark fällt. Andererseits ließen sich bei 100° fast gar keine flüchtigen Spaltprodukte kondensieren, während bei 160° eine ganze Menge von Spaltprodukten anfielen, die sich außerdem durch einen hohen

[20] Fette und Seifen *44*, 246 (1937).

[21] a. a. O.

Gehalt an aktivem Sauerstoff auszeichneten. Es war nun von Interesse, ob sich beim Blasen des Esters bei 100° der Gehalt an aktivem Sauerstoff beliebig bis zur Erreichung des theoretischen Grenzwertes steigern ließ, ferner ob der gesamte aktive Sauerstoff in Form von Peroxyden vorlag. Beim Blasen bei Temperaturen, die über 160° lagen, mußten sowohl die kondensierbaren Spaltprodukte als auch der Rückstand einer näheren Untersuchung unterzogen werden. Die Spaltprodukte interessierten besonders wegen ihres hohen Gehaltes an aktivem Sauerstoff. Beim Rückstand mußte geprüft werden, ob sich hier ähnliche Vorgänge abgespielt hatten, wie sie beim Trocknen eines trocknenden, fetten Öles stattfinden.

Das Ergebnis der Ölsäureesteroxydation bei 100° ist den Kurven aus Figur 1 zu entnehmen. Daß die Jodzahl kleiner wurde, war vorauszusehen. Denn bei der Oxydation wird in erster Linie

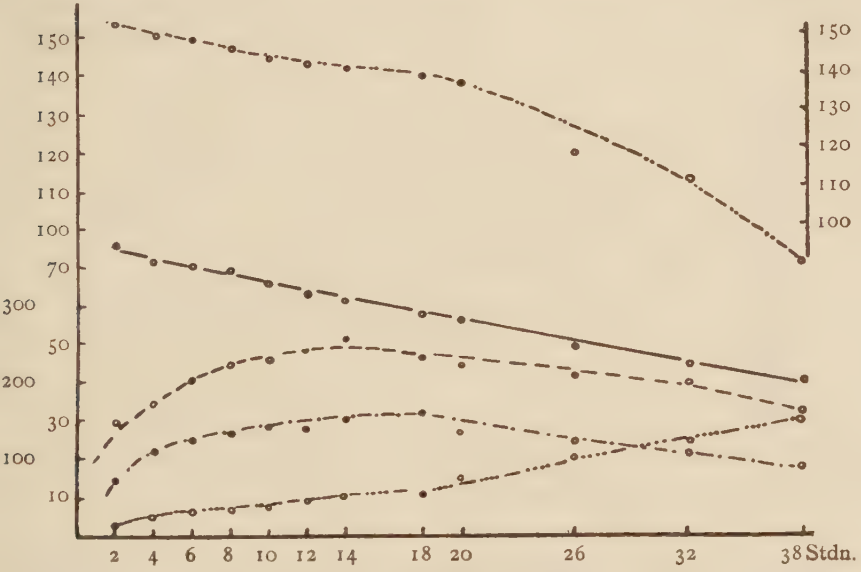


Figur 1.

Erklärung zu Figuren 1—5. Auf der Abszisse ist die Dauer der Oxydation der Ester in Stunden aufgetragen. Die Ordinate enthält die Werte der Kennzahlen. Um alle Kennzahlen in übersichtlicher Weise zur Darstellung zu bringen, wurden die Werte der ASZ., PoZ. und HyZ. in einem kleineren Maßstabe aufgetragen.

——— JZ.
– – – – – ASZ.
–·–·–·– PoZ.
–·–·–·–·– SZ.
–··–··–··– HyZ.

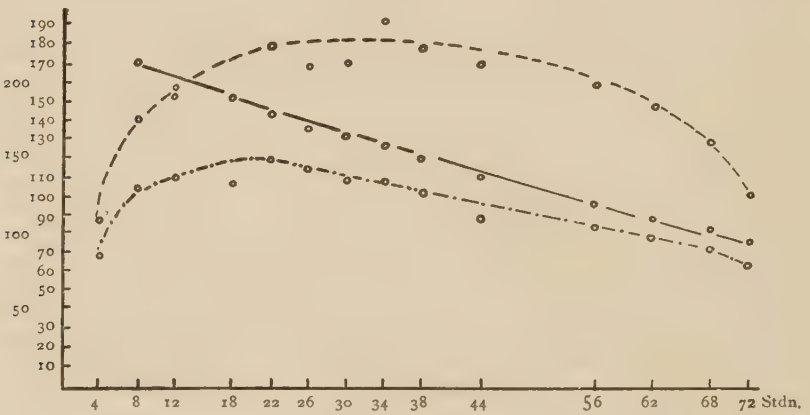
die Doppelbindung angegriffen. Es zeigt sich dies auch in einem Ansteigen des Gehaltes sowohl an aktivem Sauerstoff als auch an peroxydisch gebundenem Sauerstoff. Nach Erreichen eines Höhepunktes nimmt der Gehalt an aktivem und peroxydischem Sauerstoff wiederum ab. Die Oxydation geht nun hauptsächlich in der Richtung vor sich, daß die Peroxyde und ähnliche Verbindungen weiter oxydiert werden zu Aldehyden und Säuren. Es zeigt sich dies in einem stärkeren Ansteigen der Säurezahl.



Figur 2.

Der Oxydationsverlauf beim Ricinolsäureäthylester ist aus den Kurven der Figur 2 zu entnehmen. Er gleicht dem des Ölsäureesters. Daß die Hydroxylzahl fällt, erklärt sich damit, daß aus der Ricinolsäure Wasser abgespalten wird. Dadurch entsteht ein System konjugierter Doppelbindungen, welches als resinophore Gruppe den Ester „trockenfähig" macht. Es zeigt sich dies darin, daß die Werte für den aktiven und peroxydischen Sauerstoff kleiner bleiben als beim Ölsäureester. Die oxydative Veränderung geht beim Ricinolsäureester mehr im Sinne eines Trocknens vor sich.

Ähnliches läßt sich auch vom Leinölsäureäthylester sagen (Figur 3). Das System der isolierten Doppelbindungen, das die Leinölsäure enthält, macht sich auf verschiedene Weise bemerkbar. Einmal geht dieses System bei der Oxydation verhältnismäßig leicht in ein solches mit konjugierter Doppelbindung über[22]. Die oxydativen Veränderungen werden also in vermehrtem Maße im Sinne eines Trocknens vor sich gehen. Die Bildung von Spaltprodukten, gemessen mit der Säurezahl, ist dementsprechend gering. Auch der Gehalt an aktivem Sauerstoff erreicht nur verhältnismäßig geringe Werte, obwohl es an zwei Doppelbindungen zur Ausbildung von Peroxyden und ähnlichen Verbindungen



Figur 3.

kommen könnte. Andererseits muß der Leinölsäureester etwa doppelt so lange oxydiert werden, bis der Höhepunkt des Gehaltes an aktivem Sauerstoff überschritten ist.

Ölsäure- und Ricinolsäureäthylester wurden auch bei einer Temperatur, bei welcher die Spaltprodukte in größerem Maße flüchtig waren, oxydiert. Die Vorversuche hatten gezeigt, daß bei einer Oxydationstemperatur von 180° sich größere Mengen davon kondensieren ließen. Um aber die Oxydationsprodukte vor einer weiteren Zersetzung zu bewahren, war es notwendig, bei der Temperatur zu arbeiten, bei der die Oxydationsprodukte sich eben in merklichem Maße zu verflüchtigen begannen[23]. Es war dies

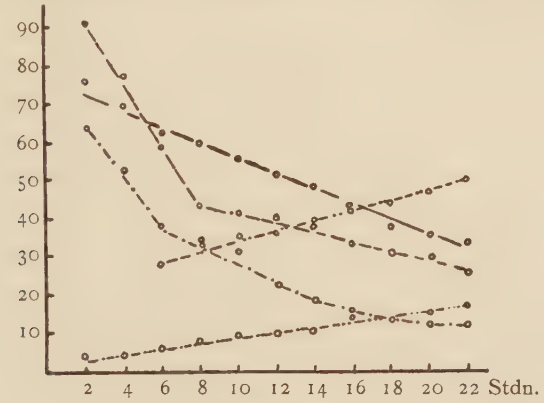
[22] Scheiber, a. a. O.

[23] Skraup und Nieten, B. 57, 1294 (1924).

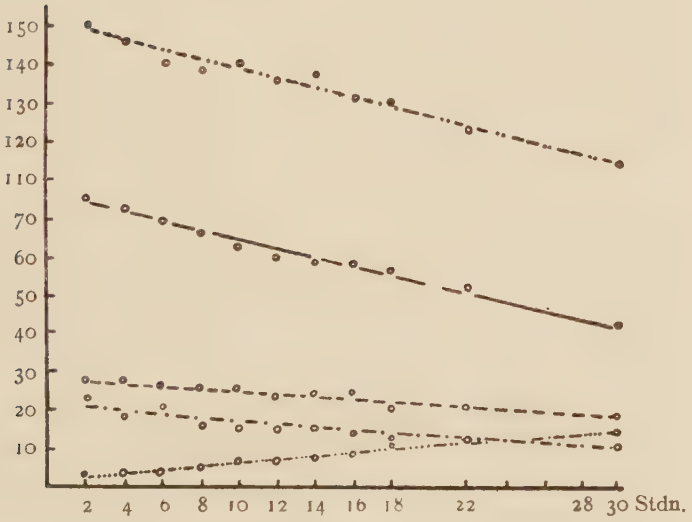
sowohl beim Ölsäure- als auch beim Ricinolsäureäthylester bei einer Temperatur von 155—160° der Fall.

Die Ester wurden nun einer Oxydation bei 160° unterworfen. Bei diesem Versuch war Bedacht darauf genommen, die flüchtigen Oxydationsprodukte aufzufangen.

Der Oxydationsverlauf ist aus den Kurven der Figuren 4 und 5 ersichtlich. Besonders auffällig ist, daß es beim Ölsäureäthyl-



Figur 4.



Figur 5.

ester zu der Ausbildung einer Hydroxylgruppe kommt. Die Entstehung von Hydroxylgruppen ist auf verschiedene Weise möglich. Es kann sein, daß eine Methylengruppe oxydiert wird:

$$-CH_2- \longrightarrow -\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-.$$

Hydroxylgruppen können aber auch durch Umsatz der Peroxydgruppe mit Wasser entstanden sein:

$$-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle |}{CH}}- + 2\,H_2O = -\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}}- + H_2O_2.$$

Unter den flüchtigen Oxydationsprodukten läßt sich tatsächlich auch Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, das auf solche Weise entstanden sein wird[24].

Böttcher[25] hat nun nachgewiesen, daß die Ricinolsäure bei geeigneter Behandlung ein Molekül Wasser abspaltet und dabei eine Säure mit einer zweifach konjugierten Doppelbindung entsteht. Er weist diese neue Doppelbindung mit Hilfe der Jodzahl nach. Da bei einem System konjugierter Doppelbindungen nicht alle Doppelbindungen gleich reaktionsfähig sind, wird bei der Bestimmung der Jodzahl durch Anlagerung von Brom erst die eine, dann die andere Doppelbindung mit Brom abgesättigt. Es macht sich dies darin bemerkbar, daß die Jodzahl nach einer Stunde Einwirkungsdauer der Bromlösung der Absättigung einer Doppelbindung entspricht. Sie steigt dann weiter an und erreicht erst nach längerer Zeit den endgültigen Wert, der der Absättigung aller Doppelbindungen entspricht.

Eine Untersuchung in dieser Richtung zeigte, daß der Ricinolsäureester, der 30 Stunden bei 160° oxydiert worden war, einen Gang aufwies, d. h. die Jodzahl erreichte erst nach längerer Einwirkungsdauer der Bromlösung ihren Endwert.

Beim geblasenen Ricinolsäureäthylester konnte diese Tatsache nicht weiter überraschen. Es fragte sich aber, ob sich der Ölsäureäthylester, der nach der Oxydation bei 160° auch eine Hydroxylzahl aufwies, ähnlich verhielte.

Um zu einem eindeutigen Resultat zu gelangen, wurden 70 g Ölsäureäthylester 60 Stunden bei 160° oxydiert. Der Rückstand

---

[24] Vgl. auch C. 1926, I, 1324. Entwicklung von Wasserstoffsuperoxyd aus Ölen bei Belichtung.

[25] a. a. O.

dieses oxydierten Esters war von brauner Farbe und viskoser Beschaffenheit. Er wurde daraufhin untersucht, ob sich hier ähnliche Reaktionen abgespielt hatten, wie sie auch beim Trocknen eines fetten Öles stattfinden.

Tatsächlich wies auch in diesem Falle die Jodzahl einen ausgesprochenen Gang auf. Zur Kontrolle wurde auch die Dienzahl bestimmt, die bekanntlich ein System konjugierter Doppelbindungen anzeigt. Auch diese Versuche fielen positiv aus.

Damit war also nachgewiesen, daß bei der Oxydation von Ölsäureäthylester auch resinophore Gruppen entstehen, die nach Scheiber ein Trocknen zur Folge haben müssen[26].

Für die fetten, trocknenden Öle der Linolen- und Linolfettsäuren ist es charakteristisch, daß es beim Blasen und Altern zur Bildung sog. oxydierter Säuren[27] und Oxynen[28] kommt. Unter den „oxydierten" Säuren versteht man solche von dunkler Farbe und harz- oder linoxynartiger Beschaffenheit, die in Petroläther unlöslich sind. Sie werden bestimmt nach der Methode von Fahrion[29]. Auch die Oxyne, die Umwandlungsprodukte der fetten, trocknenden Öle sind (innere Ester, Laktone, Äther der oxydierten Fettsäuren), sind in Petroläther unlöslich[30].

Die Bestimmung der „oxydierten Säuren" nach Fahrion ergab auch bei dem 60 Stunden lang oxydierten Ölsäureester, daß hier solche Säuren entstehen. Ebenso war der Rückstand bei dieser Oxydation nur zum Teil in Petroläther löslich, während sich ein Teil in Form von braunen Schmieren abschied, womit die Oxyne charakterisiert sind. Diese Ergebnisse sind Beweise dafür, daß sich bei der Oxydation von Ölsäureäthylester ähnliche Vorgänge abspielen, wie beim Trocknen eines fetten Öles.

Die in der Vorlage kondensierten Oxydationsprodukte der Ölsäureesteroxydation wiesen eine Jodzahl auf. Dies ist beweisend dafür, daß Spaltprodukte der Ölsäure mit einer Kohlenstoffdoppelbindung in dem Kondensat vorhanden sind, daß also eine neue Doppelbindung entstanden ist. Besonders bemerkenswert war die Tatsache, daß der Gehalt an aktivem Sauerstoff, der ziemlich groß war, und der peroxydisch gebundene Sauerstoff praktisch denselben Wert aufwies.

---

[26] a. a. O.

[27] Grün, Analysen der Fette und Wachse, 1925, I, 248.

[28] ebenda S. 409.

[29] Z. ang. *4*, 540 (1891); *11*, 781 (1898).

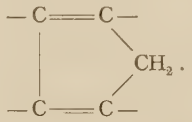
[30] Grün a. a. O. Vgl. auch Eibner und Rasquin, Chem. Um. *33*, 35 (1926).

Durch meine Untersuchungsergebnisse wurde ich angeregt, für die Ölsäureoxydation folgendes Reaktionsschema aufzustellen:

Es gibt zahlreiche Reaktionen, aus denen hervorgeht, daß die Gruppen

$$C=C \qquad \text{und} \qquad C=O$$

benachbarte Methylengruppen ähnlich beeinflussen. Ich erinnere in diesem Zusammenhange nur an die Acetessigestersynthesen und an die ähnlich verlaufenden Malonestersynthesen. Hier aktivieren zwei C = O-Gruppen eine eingeschlossene Methylengruppe. Beim Cyclopentadien hingegen sieht die charakteristische Gruppierung folgendermaßen aus:



Die Reaktionsfähigkeit der eingeschlossenen Methylengruppe wird hier durch zwei C = C-Gruppen bedingt.

Ferner erinnere ich an die β-Oxydation von Carbonsäuren[31]. Hier findet eine Oxydation einer Methylengruppe statt, die sich in β-Stellung zu einer C = O-Gruppe befindet. Wenn wir nun bei der Ölsäure bzw. ihrem Peroxyd die Oxydation einer Methylengruppe in β-Stellung zur Doppelbindung, also einer C = C-Gruppe annehmen, gelangen wir zu einem Oxydationsprodukt, das der Ricinolsäure entspricht.

Der weitere Oxydationsverlauf der Ölsäure wäre dann einer destruktiven Destillation der Ricinolsäure ähnlich.

$$CH_3(CH_2)_5CH_2-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH. \qquad (1)$$

$$CH_3(CH_2)_5\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH. \qquad (2)$$

$$CH_3(CH_2)_5CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH. \qquad (3)$$

Die Verbindung (3) [Oktadekadien-(9, 11)-säure-(1)] ist dank ihrer resinophoren Gruppe trockenfähig.

---

[31] F. Knoop, Oxydation im Tierkörper, Stuttgart 1931; Dakin, Journ. of biol. Chem. *4*, 227; Amer. Chem. Journ. *44*, 41.

Selbstverständlich entsteht bei der Autoxydation von Ölsäure (1) auch bzw. vorerst das Peroxyd (4).

$$CH_3(CH_2)_5CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-(CH_2)_7-COOH. \qquad (4)$$

Bei der Bildung von (3) aus (2) entsteht Wasser. Dieses kann mit dem Peroxyd (4) unter Bildung von Hydroxylgruppen reagieren (5). Das Peroxyd (4) kann auch direkt zerfallen in Nonylaldehyd und den Halbaldehyd der Azelainsäure. Diese beiden Verbindungen oxydieren sich weiter zu den entsprechenden Säuren (6, 7).

$$CH_3(CH_2)_7\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}(CH_2)_7COOH. \qquad (5)$$

$$CH_3(CH_2)_7COOH. \qquad (6)$$

$$HOOC(CH_2)_7COOH. \qquad (7)$$

Die Einwirkung von Wasser auf das Peroxyd (4) gibt Anlaß zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Ricinensäure (3) liefert bei ihrer weiteren Oxydation unter anderem Önanthol (8), dessen Bildung auf diese Weise ungezwungen erklärt werden kann.

$$CH_3(CH_2)_5CHO. \qquad (8)$$

Ferner tritt intermediär auch Glyoxal auf. Dieser Aldehyd kann durch Wasserstoffsuperoxyd zu Ameisensäure, Kohlenoxyd und Wasser oxydiert werden. Es sind dies alles Oxydationsprodukte, die beim Verderben der Ölsäure auftreten.

Am schwierigsten ist eine Erklärung zur Entstehung des Epihydrinaldehydes zu geben. Dieser soll der Träger der Kreisreaktion[32, 33] sein. Pritzker und Jungkunz[34] lassen denselben durch Oxydation von Propionaldehyd, der in dem Reaktionsschema von Tschirch und Barben auftritt[35], entstehen. Diese Annahme ist unwahrscheinlich, denn die Oxydation wird wohl im Sinne der Bildung von Propionsäure vor sich gehen[36].

[32] Schweiz. Lebensmittelbuch, S. 47.
[33] Powick, a. a. O.
[34] Z. Unters. Lebenm. *54*, 250 (1927).
[35] a. a. O.
[36] Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 655, Berlin 1933.

Um zu beweisen, daß der Epihydrinaldehyd der Träger der Kreisreaktion ist, stellten Pritzker und Jungkunz[37] denselben, einer Vorschrift Powicks folgend, durch Oxydation von Acrolein mit Wasserstoffsuperoxyd dar.

$$HCH=CH-CHO + H_2O_2 = HCH-CH-CHO + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\ \diagup$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Aus der Oktadekadiensäure (3) kann man sich leicht eine Verbindung entstanden denken, die ein höheres Homologes des Acroleins darstellt (9).

$$CH_3(CH_2)_5CH=CH-CHO. \qquad (9)\ *)$$

Dieser Aldehyd könnte durch Wasserstoffsuperoxyd, das sich bei der Autoxydation der Ölsäure immer bildet, oder aber durch das Ölsäureperoxyd selbst zu einem höheren Homologen des Epihydrinaldehydes oxydiert werden (10).

$$CH_3(CH_2)_5CH-CH-CHO. \qquad (10)$$
$$\qquad\qquad\quad \diagdown\ \diagup$$
$$\qquad\qquad\quad O$$

Auffälligerweise waren bei der Oxydation von Ricinolsäureäthylester, besonders aber von Ölsäureäthylester bei 160° unter den flüchtigen Oxydationsprodukten weiße Kristalle aufgetreten, die sich zum Teil an der Wand des Ableitungsrohres niederschlugen, zum Teil aus dem stark gekühlten Kondensat der flüssigen Oxydationsprodukte in Form von feinen Nadeln auskristallisierten.

Diese Tatsache war ziemlich überraschend. Denn sowohl die Ölsäure als auch die Ricinolsäure sind schon von zahlreichen Seiten her auf ihre Oxydationsprodukte hin untersucht worden, ohne daß von einer ähnlichen Beobachtung berichtet wird.

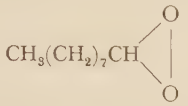
Während es beim Ricinolsäureäthylester nicht gelang, genügend von dem fraglichen Körper zu isolieren, glückte es nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen beim Ölsäureäthylester, soviel der weißen Kristalle in ziemlich reinem Zustand zu erhalten, um sie als Ölsäureperoxyd zu charakterisieren.

Als kristalline Oxydationsprodukte treten bei der Ölsäure bekanntlich Dioxystearinsäure, Azelainsäure und Pelargonaldehyd

[37] a. a. O.

*) Nonen-(2)-al-(1).

auf. Bei der Behandlung der Ölsäure mit Ozon hat Harries[38] ferner Nonylaldehydperoxyd isoliert:



Es gelang leicht, nachzuweisen, daß die weißen Kristalle keine der vier genannten Verbindungen darstellten. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung stimmte mit keinem der bekannten Substanzen überein. Die Elementaranalyse ergab völlige Verschiedenheit in der Zusammensetzung der neuen Verbindung einerseits und der Azelainsäure und des Pelargonaldehyds andererseits. Hingegen stimmte die Zusammensetzung in guter Annäherung mit der Dioxystearinsäure und dem Nonylaldehydperoxyd überein. Von der Dioxystearinsäure unterscheidet sich die neue Verbindung aber dadurch, daß sie über einen hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff verfügt. Dieser erreicht den von der Theorie für das Ölsäureperoxyd geforderten Wert. Somit scheidet auch die Möglichkeit, daß es sich um das Nonylaldehydperoxyd handeln könnte, aus. Dessen Molekül ist nur halb so groß wie das des Ölsäureperoxydes. Sein Gehalt an aktivem Sauerstoff müßte also das Doppelte des tatsächlich gefundenen Wertes betragen.

Wie schon früher mitgeteilt wurde, stimmen der Gehalt an aktivem Sauerstoff und an peroxydisch gebundenem Sauerstoff beim Kältekondensat miteinander überein. Weil der neue Körper daraus isoliert worden ist, trifft das auch für diesen zu. Er muß also die für ein Peroxyd charakteristische Sauerstoffgruppierung —O—O— enthalten.

All diese Beobachtungen lassen sich nur mit dem Ölsäureperoxyd in Einklang bringen.

Beim Titrieren der Verbindung treten deswegen Schwierigkeiten auf, weil sich dieselbe in Gegenwart von Lauge zersetzt, so daß keine sicheren Resultate gefunden werden konnten. Dabei läßt sich Nonylaldehyd leicht an dem typischen Geruch erkennen. Auch beim Behandeln mit Eisessig entsteht Nonylaldehyd. Das Ölsäureperoxyd scheint nach diesen Reaktionen große Ähnlichkeit mit dem Ölsäureozonid zu haben. Auch diese Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder beim Behandeln mit Eisessig[39].

[38] B. *42*, 453.

[39] Harries und Thieme, Ann. *343*, S. 354; B. *39*, 3728.

Es ist somit zum ersten Male gelungen, das primäre Oxydationsprodukt der Ölsäure, das Ölsäureperoxyd, zu isolieren.

Daß dies möglich war, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß das Peroxyd sofort nach seiner Bildung durch den bestehenden Luftstrom aus dem heißen Reaktionsgefäß entfernt und in der gut gekühlten Vorlage vor weiterer Zersetzung bewahrt wird.

II.

Das aus dem Handel bezogene Olivenöl erwies sich zwar als steril, doch war seine antimikrobe Wirkung sehr gering. Die Abtötung der von mir als Testobjekt benutzten Schimmelpilzsporen (Aspergillus niger) erfolgte in Olivenöl erst nach Monaten. Dagegen verlief die Abtötung der gleichen Sporen in den Äthylestern der Öl-, Ricinol- und Leinölsäure wesentlich schneller.

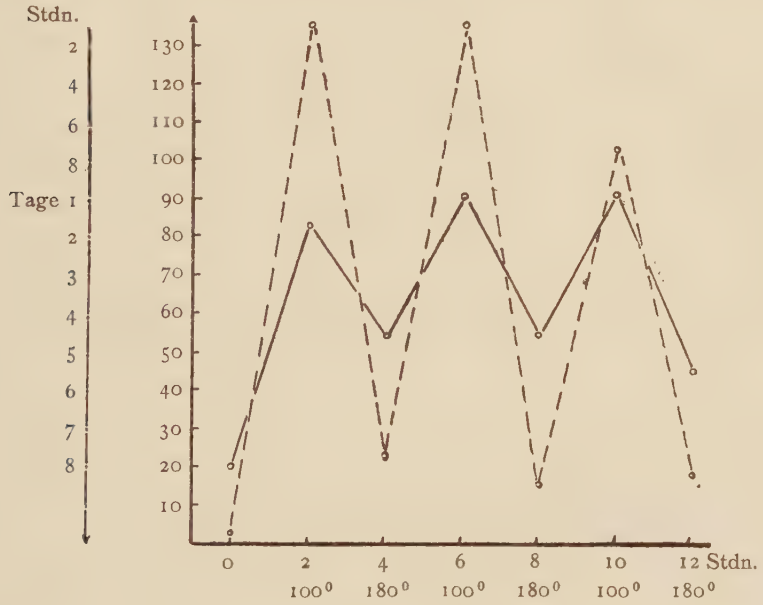
Unter den angewandten Versuchsbedingungen tötete frisch destillierter Ölsäureäthylester die mit ihm zusammengebrachten Schimmelpilzsporen in achttägiger Einwirkung ab. Während des weiteren Stehens des Esters nahm seine antimikrobe Wirkung aber noch zu, d. h. die Abtötung der mit ihm zusammengebrachten Schimmelpilzsporen erfolgte in kürzerer Zeit. Zugleich stieg der Gehalt des Esters an aktivem Sauerstoff erheblich an.

Es wurde nun vergleichend die gegenseitige Beziehung zwischen antimikrober Wirkung und dem Gehalt an aktivem Sauerstoff bzw. Peroxydgehalt untersucht. Zu diesem Zwecke behandelte man, wie unter I. erwähnt, Ölsäureäthylester abwechselnd mit Temperaturen von 100 bzw. 180°. Dabei steigt und fällt, wie unter I. gezeigt, der Gehalt an aktivem Sauerstoff bzw. Peroxyd. Während dieser Behandlung wurden Proben des Esters jeweils auf ihre antimikrobe Wirkung geprüft. Das Ergebnis zeigt Figur 6. Die Kurven der Werte an aktivem Sauerstoff, die ungefähr immer das Doppelte betragen wie die Peroxydwerte, verlaufen vollkommen symbat mit der Kurve der antimikroben Wirkung. Je höher der Gehalt an aktivem Sauerstoff ist, desto stärker ist die antimikrobe Wirkung und umgekehrt.

Die bei 180° mit der durchgeleiteten Luft in die Vorlage übergegangenen Zersetzungsprodukte der Ester zeigten hohe Werte an aktivem Sauerstoff und dementsprechend eine starke antimikrobe Wirkung. Erhitzte man den Inhalt der Vorlage mit einer ASZ. von 362 und starker antimikrober Wirkung längere

Zeit unter dem Rückflußkühler auf 180°, so fiel dabei die ASZ. auf 10 und in gleicher Weise die antimikrobe Wirkung.

In einem weiteren Versuche behandelte man die drei Ester gemäß den unter I. gemachten Angaben ungefähr 40 Stunden fortlaufend bei einer Temperatur von 100° unter Durchleiten von Luft. Man entnahm nach bestimmten Zeiten Proben und ermittelte die zur Abtötung der Sporen nötige Einwirkungszeit der so oxydierten Ester und ihren Gehalt an aktivem Sauerstoff bzw. Peroxyd. Das Ergebnis dieser Versuche zeigen die drei

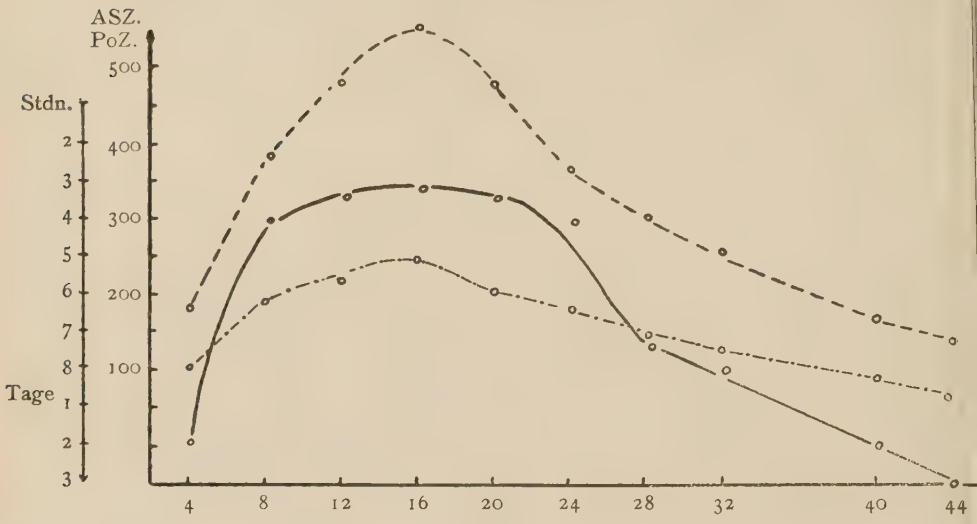


Figur 6.

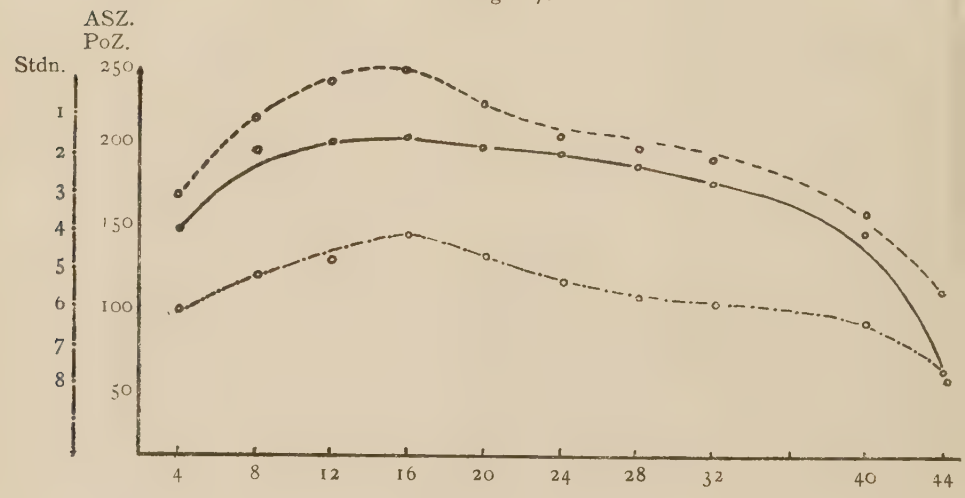
Erklärungen zu Figuren 6—9. Auf der Abszisse ist die Dauer der Oxydation in Stunden (in Figur 6 außerdem die Oxydationstemperatur) aufgetragen. Die Ordinate enthält einerseits die Zeiten, die zur Abtötung erforderlich waren, andererseits die Werte der ASZ. und PoZ. Damit die Kurven gleichsinnig verlaufen, sind die zur Abtötung erforderlichen Zeiten von oben nach unten aufgetragen.

——— Antimikrobe Wirkung
– – – – ASZ.
—·—·— PoZ.

Abbildungen 7, 8 und 9. Die Werte für den aktiven Sauerstoff und den Peroxydgehalt verhalten sich ganz ähnlich wie die bei den unter I. beschriebenen Versuchen. Die für die antimikrobe Wirkung gefundenen Werte passen sich den Kurven des aktiven

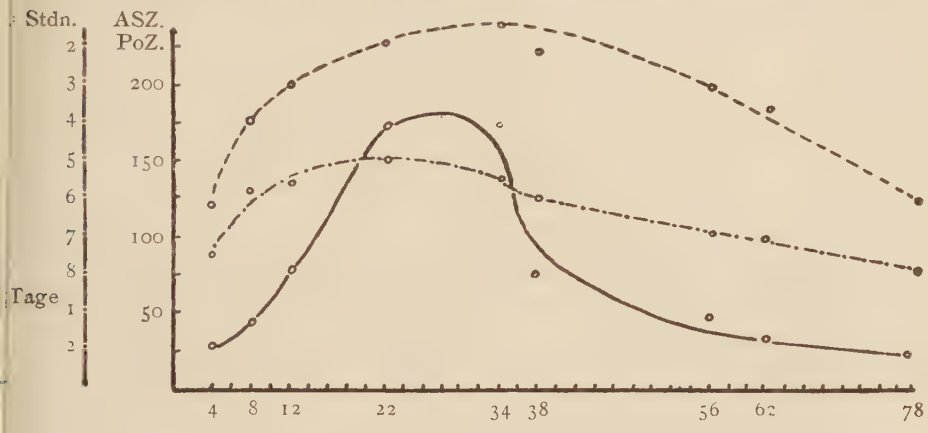


Figur 7.



Figur 8.

Sauerstoffs bzw. Peroxyds an. Dies spricht für eine gegenseitige Beziehung der drei Eigenschaften. Je höher der Gehalt der Ester an aktivem Sauerstoff bzw. Peroxyd ist, desto stärker ist auch seine antimikrobe Wirkung. Wie schon erwähnt, ist der Wert für den aktiven Sauerstoff meist doppelt so hoch wie der Peroxydwert. Deshalb bedingt eine Symbasie der Werte für die antimikrobe Wirkung mit den Peroxydwerten selbstverständlich auch eine Symbasie mit den Werten für den aktiven Sauer-



Figur 9.

stoff. Ob die antimikrobe Wirkung nur auf den Peroxydgehalt zurückzuführen ist oder der gesamte aktive Sauerstoff die antimikrobe Wirkung bedingt, läßt sich daraus nicht entscheiden. Außerdem können auch die Zersetzungsprodukte der Peroxyde und weitere bei der Oxydation der Öle entstehende Spaltprodukte mit zu den Urhebern der antimikroben Wirkung gehören. So ist z. B. durch Spieckermann festgestellt worden, daß auch Fettsäuren mit mittlerem Molekulargewicht (Propionsäure bis Caprinsäure, $C_4H_8O_2$ bis $C_{10}H_{20}O_2$) eine fungicide Wirkung entfalten[1].

Jedenfalls kommt die hier beobachtete antimikrobe Wirkung nicht den reinen Äthylestern der drei Fettsäuren zu, sondern den bei der Oxydation entstandenen Produkten. Diese Feststellung ist besonders wichtig für die Prüfung und Beurteilung der antimikroben Wirkung auch der Glycerinester von Fettsäuren, also

[1] Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm., *23*, 305.

der natürlichen Fette. Auch bei ihnen dürfte eine antimikrobe Wirkung gewöhnlich kaum bestehen, wenn sie frisch gewonnen sind. Die antimikrobe Wirkung tritt erst auf bei der natürlichen Oxydation der Öle und Fette. Da die natürliche Oxydation je nach der chemischen Zusammensetzung der Öle und nach den Lagerungs- und sonstigen Oxydationsbedingungen sehr verschieden verlaufen kann, ist dasselbe auch für die antimikrobe Wirkung zu erwarten. So wird auch die Tatsache leicht verständlich, daß verschiedene Forscher bei der Prüfung der antimikroben Wirkung von Ölen und dergleichen zu widersprechenden Ergebnissen gelangen können.

Zusammenfassung.

1. Es ist mit Hilfe von Titan(3)-chlorid eine neue analytische Methode zur Erfassung der bei der Autoxydation ungesättigter Fettsäuren entstehenden Peroxyde ausgearbeitet worden.
2. Beim Blasen von Ölsäure- und Ricinolsäureäthylester spielen sich ähnliche Vorgänge ab wie beim Trocknen eines fetten, trocknenden Öles.
3. Es wurde ein Reaktionsschema der Autoxydation der Ölsäure aufgestellt.
4. Es wurde das Ölsäureperoxyd isoliert.
5. Die antimikrobe Wirkung von Ölsäure-, Ricinolsäure- und Leinölsäureäthylester steht in Beziehung zu dem Gehalt an aktivem Sauerstoff bzw. peroxydisch gebundenem Sauerstoff und geht diesem symbat.

Versuche.

A. Chemischer Teil.

Darstellung der Fettsäureester.

Ölsäureäthylester.

Dieser Ester wurde über das Ölsäurechlorid erhalten.

In der Literatur werden verschiedene Verfahren zur Darstellung von Ölsäurechlorid beschrieben. Täufel[1] führt folgende Literaturstellen an: Chlorieren mit PCl_5 (Angew. 1914, *27*, 40; B. 1900, *33*, 3584), mit PCl_3 (B. 1898, *31*, 2349) oder mit $SOCl_2$ (Angew. 1914, *27*, 40). Nach Täufel und Künkel[1] verläuft die Chlorierung mit $SOCl_2$ trotz Veränderung der Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen nicht erfolgreich. Die Verfasser beschreiben an gleicher Stelle auch die Chlorierung mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid. Beide Methoden sind sich etwa gleichwertig und liefern Ausbeuten von etwa 45—50 %.

Ich wählte zur Chlorierung PCl_3, weil sich die phosphorige Säure leicht entfernen läßt. Die Ausführung war etwas anders als die bei Täufel beschriebene. Sie lehnt sich an die Darstellung von 3-Methyl-3-chlor-$\Delta^{8(9)}$-menthen[2] an und zeichnet sich durch große Einfachheit aus.

100 g reinste Ölsäure (Kahlbaum) vermischt man mit etwa 100 ccm absolutem Äther. Dazu gibt man unter kräftigem Schütteln 20 g PCl_3 (berechnet 16 g). Diese Mischung ist vollkommen klar. Nach einiger Zeit beginnt sie sich durch Ausscheiden von H_3PO_3 zu trüben. Man läßt an einem kühlen Orte (im Sommer am besten im Kühlschrank) etwa 48 Stunden stehen. Die Schichten haben sich dann vollkommen geschieden. Durch

[1] Fettchem. Um. 1935, *2*, 27.

[2] B. *41*, 2069.

Dekantieren gelingt es leicht, die ölige/ätherische Schicht von der phosphorigen Säure zu trennen. Der Äther wird im Vakuum abgedampft. Das entstandene Produkt ist von gelber Farbe. Man verwendet es sofort und ohne weitere Reinigung zur Darstellung von Ölsäureäthylester.

Die Darstellung ist der von Täufel[3] beschriebenen Gewinnung von α-Monoolein analog. Statt Chinolin verwendete ich Pyridin.

100 g Chlorid werden tropfenweise und unter kräftigem Rühren des Reaktionsproduktes zu einer gut gekühlten Mischung von 12 g absolutem Äthanol und 40 g Pyridin gegeben. Die Masse wird breiartig und ist von rein weißer Farbe. Nach einem Tag nimmt man das Produkt in genügend Äther (300—500 ccm) auf. Zur vollständigen Entfernung des Pyridins schüttelt man einige Male mit 0,5 n Schwefelsäure durch. Dann wäscht man mit Wasser, bis dasselbe nicht mehr sauer reagiert. Zur Überführung noch vorhandener freier Ölsäure in die Seife gibt man vorsichtig 2%ige Sodalösung in den Scheidetrichter. Um die Bildung von Emulsionen zu vermeiden, schüttelt man nur sehr vorsichtig durch. Sollten sich doch solche bilden, fügt man etwas Alkohol zu. Diese Manipulation ist so oft zu wiederholen, bis die ätherische Schicht neutral oder schwach basisch reagiert. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß keine freie Ölsäure mehr vorhanden ist. Darauf wäscht man mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers. Die ätherische Lösung trocknet man mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Man verdampft dann den Äther unter vermindertem Druck. Den Ester, der sich in einer Ausbeute von etwa 70% bildet, destilliert man im hohen Vakuum. Er geht bei $^1/_{1000}$ mm bei 142° über. Er ist vollkommen farb- und geruchlos. Die Kennzahlen stimmen mit den von der Theorie geforderten gut überein:

JZ. . . . . = 81,4 — 82,6
VZ. . . . . = 181,5.

Ricinolsäureäthylester.

In der Literatur finden sich folgende Angaben, die sich auf die Darstellung von Äthylester der Ricinolsäure beziehen: 1. Saalmüller, A. *64*, 123; 2. P. Walden, B. *36*, 782, 1903; 3. Haller, C. r. *144*, 464.

[3] a. a. O.

Ich verfuhr ähnlich wie Walden, änderte hingegen das Verfahren, das nicht in allen Teilen ganz zweckmäßig erscheint, etwas ab.

Käufliche Ricinolsäure wurde mit dem gleichen Gewicht absolutem Alkohol gemischt und unter Eiskühlung mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Man ließ das Reaktionsprodukt über Nacht stehen. Walden benutzt nun als Lösungsmittel Chloroform, wäscht bis zur Säurefreiheit mit Wasser und trocknet dann mit calz. Pottasche. Nach Verdampfen des Chloroforms destilliert er im Vakuum. Da aber die Veresterung natürlich keine 100%ige ist, ist das Trocknen mit calz. Pottasche ohne nachfolgendes gründliches Auswaschen der gebildeten Seife mit Wasser und nochmaligem Trocknen nicht zweckmäßig. Einfacher ist es daher, das Esterprodukt in Äther aufzunehmen und mit Wasser bis zur Säurefreiheit des Waschwassers zu waschen. Zur Entfernung der noch vorhandenen freien Ricinolsäure behandelt man mit 2%iger Sodalösung. Bei einiger Vorsicht tritt ein Emulgieren nicht ein. Darauf wäscht man wieder mit Wasser und trocknet mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Den Äther verdampft man unter vermindertem Druck. Das rohe Produkt, das von brauner Farbe ist und in einer Ausbeute von 80% anfällt, destilliert man im Vakuum (Wasserstrahlpumpe, also 12—14 mm Druck). Walden gibt einen Siedepunkt von 258° an. Mein Produkt siedete konstant bei 228°. Eine wesentliche Zersetzung, wie sie Krafft[1], ferner Scheiber und Böttcher[2,3] beschreiben, konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden[4]. Man ist allerdings gezwungen, die Destillation rasch zu leiten und sich durch Stoßen nicht beirren zu lassen. Eine geringfügige Zersetzung läßt sich nicht ganz vermeiden. Erst gegen Ende der Destillation wird sie ziemlich groß. Der Siedepunkt steigt dabei immer mehr an. Bei 280° wurde die Destillation abgebrochen. Dieses Destillat war natürlich gesondert aufgefangen worden. Es roch deutlich nach Önanthol. Daß bei 228° keine wesentliche Zersetzung stattfindet, geht auch daraus hervor, daß in einem mit Kältemischung gekühltem zwischen Destillierkolben und Pumpe geschalteten Kondensationsgefäß kein Wasser niedergeschlagen wurde.

Der aufgefangene Ester reagierte infolge geringer Zersetzung, die sich nicht ganz vermeiden läßt, schwach sauer. Man nahm

[1] a. a. O.
[2] Farbe und Lack, 1929, 154; DRP. 555496.
[3] Diss. Leipzig 1931.
[4] Siehe auch Seite 9.

ihn deshalb nochmals in Äther auf, behandelte mit 2%iger Sodalösung, wusch und trocknete. Nach dem Verdampfen des Äthers destillierte man das so gereinigte Produkt im hohen Vakuum. Der Ester siedet bei $^1/_{1000}$ mm bei 168°. Er ist von schwach gelber Farbe, neutraler Reaktion und geruchlos.

Seine Kennzahlen sind folgende:

JZ. . . . . = 84
HyZ. . . . . = 156
VZ. . . . . = 173.

Wenn eine nennenswerte Zersetzung im Sinne Krafft s stattgefunden hätte, müßte die Jodzahl größer, die Hydroxylzahl kleiner sein[5]. Dadurch, daß die erste Destillation, die bei einem Vakuum von etwa 12—14 mm durchgeführt wird, sehr rasch geleitet wird, wird einer Zersetzung vorgebeugt. Das zweite Mal destillierte man im Hochvakuum, wo die Temperatur niedrig genug ist, um ein unzersetztes Destillieren zu gewährleisten.

Leinölsäureäthylester.

Dieser Ester wurde einer Vorschrift Reformatzkys[6] folgend dargestellt. 500 g käufliche Leinölsäure wurde in demselben Volumen Äthanol gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser mit HCl-Gas gesättigt. Das Reaktionsprodukt, das dunkel gefärbt war, ließ man über Nacht stehen. Dann nahm man es in Äther auf, wusch erst mit Wasser, bis das Waschwasser neutral reagierte, dann mit 2%iger Sodalösung, darauf wieder mit Wasser. Man trocknete mit Natriumsulfat, verdampfte den Äther im Vakuum und unterwarf den dunkelbraun gefärbten Ester der Hochvakuumdestillation. Um den Ester annähernd farblos zu erhalten, wurde er nochmals rektifiziert. Sein Siedepunkt lag bei einem Drucke von $^1/_{1000}$ mm bei 162—165°.

Seine Kennzahlen sind folgende:

VZ. . . . . = 184
JZ. . . . . = 200.

Die Theorie verlangt für den reinen Linolsäureäthylester eine Jodzahl von 166. Die käufliche Leinölsäure enthält aber ziemlich viel Linolensäure, was in der höheren Jodzahl zum Ausdruck kommt.

[5] Siehe auch Seite 19.

[6] J. pr. (2) *41*, 534.

Untersuchungsmethoden.

Zur Durchführung der Arbeit dienten folgende analytischen Methoden:

1. Die Jodzahl nach Kaufmann.
2. Die Hydroxylzahl nach Kaufmann.
3. Die Dienzahl nach Kaufmann.
4. Die Aktive-Sauerstoff-Zahl.
5. Die Peroxydzahl.
6. Die Säurezahl.

Im folgenden sollen die Ausführungsformen dieser Methoden kurz geschildert werden:

1. Die Jodzahl nach Kaufmann[1]: In 100 Teilen Methanol werden etwa 12—15 Teile Natriumbromid gelöst. Zur Bereitung der Bromlösung fügt man zu einem Liter der Natriumbromidlösung 5,2 ccm Brom (zur Analyse).

Das Fett wird in einem Jodzahlkolben abgewogen und in 10 ccm Chloroform gelöst. Hierzu läßt man 25 ccm Bromlösung fließen, wobei ein Teil des Natriumbromides ausfällt. Man läßt 30 Minuten, bei Fetten mit hoher Jodzahl 2 Stunden stehen, setzt 15 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert mit n/10 Thiosulfat zurück.

Ein Blindversuch ist in gleicher Weise anzusetzen.

Berechnung:

e = Einwage (in Gramm).

a = verbrauchte Kubikzentimeter n/10 Thiosulfat für den Blindversuch.

b = verbrauchte Kubikzentimeter n/10 Thiosulfat für den Versuch.

$$JZ. = \frac{1{,}269\,(a-b)}{e}.$$

2. Die Hydroxylzahl nach Kaufmann[2]: Die zu untersuchende Substanz wird in einen 100 ccm fassenden Rundkolben eingewogen. Die Einwage ist so zu wählen, daß ein mindestens 100%iger Überschuß von Acetylchlorid vorhanden ist. Die Probe wird in 5 ccm trockenem Pyridin gelöst und mittelst der Derona-Bürette mit 5 ccm 1—1,5 molarer Acetylchloridlösung versetzt. (Das

[1] Studien auf dem Fettgebiet, Berlin 1935, S. 24.

[2] B. *70*, 2549 (1937).

Acetylchlorid wird in über Natrium getrocknetem Toluol gelöst.) Darauf wird der Kolben mit einem gut schließenden Gummistopfen verschlossen und 5 Minuten auf dem Wasserbad unter ständigem Umschütteln auf 65—70° erhitzt. Man kühlt dann unter der Wasserleitung ab, gibt 10 ccm Wasser hinzu, schüttelt kräftig durch und erhitzt noch 5 Minuten auf dem Drahtnetz mit aufgesetztem Steigrohr zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das Steigrohr mit Wasser gut durchgespült und die Mischung nach Zusatz von Phenolphtalein mit n/2 alkoholischer Kalilauge titriert. Die Säurezahl des Öles ist gesondert zu bestimmen. Ein Blindversuch ohne Öl ist in gleicher Weise durchzuführen. Die Berechnung geschieht wie bei der Pyridinmethode:

$$\text{OH-Zahl} = \frac{(\text{Blindversuch} - \text{Hauptversuch})\ 28{,}055}{\text{Einwage}} + \text{SZ.}$$

3. Bestimmung der Dienzahl (Kaufmann[3]). 10 g Maleinsäureanhydrid (zweimal im Vakuum destilliert) werden in einem Liter Aceton pro anal. gelöst. Die Titerstellung führt man in der Weise durch, daß 10 ccm Lösung mit 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser versetzt und nach Zusatz von 4—5 Tropfen der Indikatorlösung (1% Phenolphtalein in Aceton) mit n/10 NaOH bis zum Farbumschlag titriert werden[4].

In einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen aus Jenaer Glas von ca. 12 mm Länge und 6 mm Außendurchmesser werden 0,1—0,15 g Fettsäuren eingewogen. Darauf bringt man sie in Ampullen aus Jenaer Glas, die einen Inhalt von 20 ccm haben. Die Länge des Ampullenhalses beträgt 10—15 cm, sein innerer Durchmesser etwa 8 mm. In die Ampulle gibt man nun aus einer Vollpipette je 10 ccm Maleinsäureanhydridlösung und schmilzt zu. Die Gefäße werden dann in einem mit Paraffinöl gefüllten Thermostaten gebracht und 20 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Abkühlen öffnet man und spült den Inhalt der Ampullen mit 80—100 ccm kohlensäurefreiem Wasser in einen Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt. Die Fette scheiden sich als Emulsion aus. Man beschleunigt das Ausflocken durch einen Zusatz von zwei Messerspitzen analysenreinem Kochsalz. Nach 6—8 Stunden Stehen filtriert man ab, wäscht Kolben und Filter sorgfältig nach und gibt zu dem Filtrat 4—5 Tropfen Indikatorlösung. Dann wird mit n/10 NaOH zurücktitriert.

[3] Fette und Seifen *43*, 93, 1936.

[4] Die Lösung ist jetzt im Handel erhältlich.

Berechnung auf Jod bezogen:

e = Einwage
a = Blindversuch
b = Versuch.

$$DZ. = 1{,}269 \frac{a-b}{e}.$$

4. Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes. Anwendung fand das Verfahren von Lea, das etwas modifiziert wurde[5]: 0,5 ccm Ester werden gewogen. Diese gewogene Menge löst man in 10 ccm einer Mischung von Eisessig — Chloroform (2 : 1). Dazu gibt man 1 ccm einer gesättigten Kaliumjodid-Lösung (15 g Kaliumjodid auf 10 ccm Wasser). Dann läßt man 5 Minuten im Dunkeln stehen. Darauf versetzt man mit 10 ccm Wasser und titriert mit n/500 $Na_2S_2O_3$. Die Methode wird unter diesen Bedingungen durch eine Anlagerung von Jod an die Doppelbindung kaum beeinträchtigt.

$$ASZ. = \frac{\text{Verbrauchte n/500 } Na_2S_2O_3}{\text{Einwage}}.$$

5. Die Bestimmung der Peroxydzahl: Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes geht nach Knecht und Hibbert[6] so vor sich, daß man zu einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd Titan(3)-chlorid zufließen läßt. Die Lösung färbt sich erst gelb dann orange. Sobald die Farbe ein Maximum erreicht hat, findet auf weiteren Zusatz von Titan(3)-chlorid Abblasung und schließlich vollständige Entfärbung der Lösung statt. Dies bedeutet das Ende der Reaktion.

Die Reaktion verläuft in zwei Phasen. Zunächst bildet sich Pertitansäure, die dann zu Titandioxyd reduziert wird.

$$Ti_2O_3 + 3\,H_2O_2 = 2\,TiO_3 + 3\,H_2O.$$

$$2\,TiO_3 + 2\,Ti_2O_3 = 6\,TiO_2.$$

Der Endpunkt der Reaktion, der beim Wasserstoffsuperoxyd

[5] Proc. Roy. Soc. London, Ser. B. 1931, *108*, 175.
[6] B. *38*, 3324 (1905).

ohne weiteres erkannt werden kann, ist bei den gefärbten Ölen nicht mit Sicherheit zu erkennen.

Ich arbeitete nun so, daß eine gewogene Menge Öl mit einem Überschuß einer Titan(3)-chloridlösung geschüttelt wird. Den Überschuß titriert man mit einer Ferrichloridlösung von bekannter Stärke zurück. Um den Endpunkt der Reaktion gut zu erkennen, gibt man gegen Schluß einige Tropfen einer Rhodankaliumlösung zu. Da mit Hilfe von Titan(3)-chlorid nur der peroxydisch gebundene Sauerstoff bestimmt wird, nenne ich diese Kennzahl die Peroxydzahl (PoZ.).

Im folgenden sei die Bestimmung der Peroxydzahl genau wiedergegeben:

Die zur Verwendung gelangte Titan(3)-chloridlösung wurde nach Treadwell[7] hergestellt. 50 ccm der käuflichen Titan(3)-chloridlösung werden mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure gekocht und dann mit ausgekochtem Wasser auf 2,25 Liter verdünnt. Damit sich die Lösung nicht verändert, bewahrt man sie unter Kohlendioxyd auf.

Man wägt etwa 0,2 g des Öles in einen Jodzahlkolben von 300 ccm ein. Dann versetzt man mit 10—30 ccm Titan(3)-chloridlösung. Die Menge dieser Lösung, die im Überschuß zugegeben werden muß, richtet sich nach der Höhe der zu erwartenden Peroxydzahl. Es ist deswegen notwendig, erst die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes vorzunehmen. Der Peroxydgehalt kann nie größer sein als der Gehalt an aktivem Sauerstoff. Nun wird mit der Hand 5 Minuten lange vorsichtig umgeschwenkt. Dann titriert man den Überschuß der Titan(3)-chloridlösung mit einer frisch bereiteten n/100 Ferrichloridlösung zurück. Zum Schluß fügt man einige Tropfen einer 2%igen Lösung von Rhodankalium zu. Der Endpunkt der Reaktion ist erreicht, wenn die rote Farbe des $Fe(CNS)_3$ bei weiterem Umschwenken nicht mehr verschwindet. Ein Blindversuch wird in der gleichen Weise mit derselben Menge Titan(3)-chloridlösung angestellt. Die Differenz des Mehrverbrauches an n/100 Ferrichloridlösung zeigt an, wieviel Titan(3)-chlorid durch das peroxydhaltige Öl verbraucht worden ist. Weil wir bei der Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff mit n/500 $Na_2S_2O_3$ arbeiten, ist diese Differenz mit 5 zu multiplizieren. Die Berechnung der Peroxyd-

[7] F. P. Treadwell, Analytische Chemie, II, 606 (1927). Da mit der Endsilbe -o die zweiwertige Stufe bezeichnet wird, wird in den obigen Ausführungen, abweichend von Treadwell, die eindeutige Bezeichnung Titan(3)-chlorid gewählt.

zahl geschieht dann auf die gleiche Weise wie die Berechnung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff.

$$\text{PoZ.} = \frac{\text{Blindversuch} - \text{Hauptversuch}}{\text{Einwage}} \cdot 5.$$

Sämtliche Versuche müssen unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführt werden. Vor allem ist darauf zu achten, daß immer eine frisch zubereitete Lösung von n/100 Ferrichlorid Anwendung findet. Man stellt sie sich durch Verdünnen einer konzentrierteren Stammlösung von bekannter Stärke her. Ferner ist bei der Bestimmung des Endpunktes der Reaktion mit Hilfe von Rhondankalium darauf zu achten, daß immer gleich viel Tropfen des Indikators zugefügt werden und daß immer auf die gleiche Farbtiefe titriert wird. Bei einiger Übung ist das ohne weiters möglich. Die erhaltenen Werte stimmen befriedigend miteinander überein.

Im folgenden seien einige Beispiele für die Bestimmung der Peroxydzahl mit Hilfe von Titan(3)-chloridlösung gegeben.

Frisch destillierter Ölsäureäthylester, der eine ASZ. von 3,9 aufwies, zeigte folgende in zwei Versuchen bestimmte Peroxydzahl:

1. Einwage . . . 0,4538 g
   Blindversuch . . . . . 20,7 ccm n/100 $FeCl_3$-Lösung
   Versuch . . . . . 20,5 „ „ „ „
   Differenz . . . . . 0,2 ccm.

$$\text{PoZ.} = \frac{0{,}2 \cdot 5}{0{,}4538} = 2{,}20.$$

2. Einwage . . . 0,4489 g
   Blindversuch . . . . . 20,7 ccm n/100 $FeCl_3$-Lösung
   Versuch . . . . . 20,5 „ „ „ „
   Differenz . . . . . 0,2 ccm.

$$\text{PoZ.} = \frac{0{,}2 \cdot 5}{0{,}4489} = 2{,}24.$$

Eine Probe des zwei Stunden bei 100° oxydierten Esters, der eine ASZ. von 136 aufwies, ergab folgende Peroxydzahlen:

1. Einwage . . . 0,4601 g
   Blindversuch . . . . . 20,7 ccm n/100 $FeCl_3$-Lösung
   Versuch . . . . . 13,9 „ „ „ „
   Differenz . . . . . 6,8 ccm.

$$\text{PoZ.} = \frac{6{,}8 \cdot 5}{0{,}4601} = 73{,}9.$$

2. Einwage . . . 0,4558 g
Blindversuch . . . . . 20,7 ccm n/100 $FeCl_3$-Lösung
Versuch . . . . . 13,9 „ „ „ „

Differenz . . . . . 6,8 ccm.

$$PoZ. = \frac{6{,}8 \cdot 5}{0{,}4558} = 74{,}9.$$

Ein weiteres Beispiel sei gegeben mit einer Substanz, die eine ASZ. von 275 aufwies.

1. Einwage . . . 0,4330 g
Blindversuch . . . . . 18,5 ccm n/100 $FeCl_3$-Lösung
Versuch . . . . . 7,1 „ „ „ „

Differenz . . . . . 11,4 ccm.

$$PoZ. = \frac{11{,}4 \cdot 5}{0{,}4330} = 132.$$

2. Einwage . . . 0,4449 g
Blindversuch . . . . . 18,5 ccm n/100 $FeCl_3$-Lösung
Versuch . . . . . 6,5 „ „ „ „

Differenz . . . . . 12,0 ccm.

$$PoZ. = \frac{12 \cdot 5}{0{,}4449} = 135.$$

3. Einwage . . . 0,4401 g
Blindversuch . . . . . 18,5 ccm n/100 $FeCl_3$-Lösung
Versuch . . . . . 7,1 „ „ „ „

Differenz . . . . . 11,4 ccm.

$$PoZ. = \frac{11{,}4 \cdot 5}{0{,}4401} = 129{,}2.$$

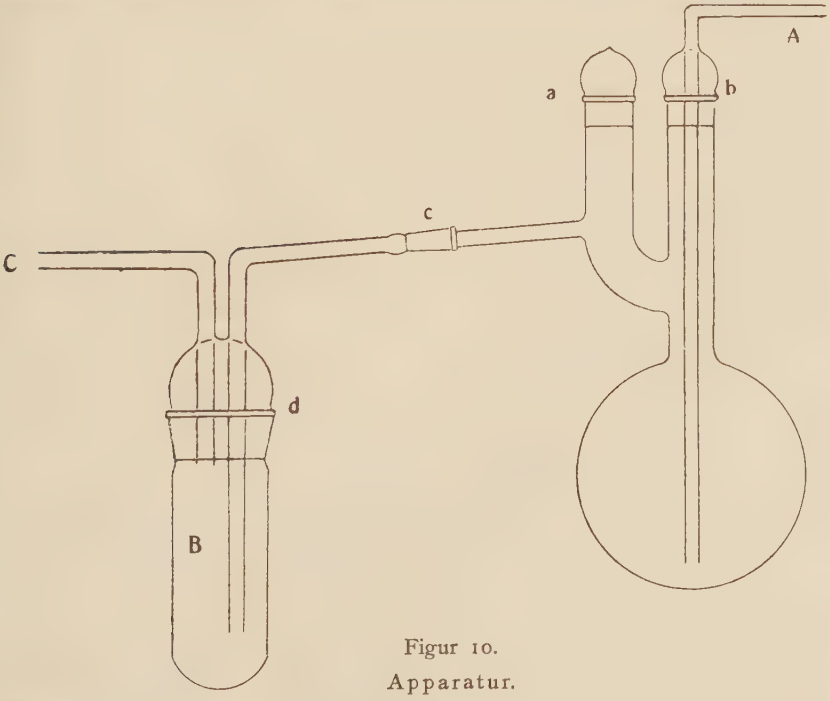
Diese Beispiele mögen genügen. Sie zeigen, daß diese Methode bei sorgfältiger Ausführung Resultate liefert, die mit genügender Genauigkeit miteinander übereinstimmen.

Da die Bestimmung der Säurezahl allgemein bekannt ist, kann hier von einer Beschreibung derselben abgesehen werden.

Vorversuche.

Olivenöl, in der Hauptsache das Triglycerid der Ölsäure, verändert sich an der Luft verhältnismäßig langsam. Ein synthetischer Ester, in unserem Falle der Ölsäureäthylester, wird an der Luft auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell verändert. Es läßt sich das an dem raschen Ansteigen des Gehaltes an aktivem Sauerstoff leicht nachweisen (betr. „aktiver Sauerstoff" siehe Seite 12). 5 g des frisch hergestellten Esters und 5 g Olivenöl ließ man in einem Reagenzglas, das mit einem Wattebausch verschlossen war, im diffusen Tageslicht stehen. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff hatte sich beim Olivenöl im Verlauf von 8 Tagen nicht merklich geändert. Beim Ölsäureäthylester hingegen war die ASZ. von 3,5 auf 52 gestiegen.

Die verhältnismäßige Oxydationsfestigkeit des Olivenöles und anderer natürlicher Öle wird von T. P. Hilditch[1] damit erklärt,



Figur 10.
Apparatur.

[1] J. Soc. Chem. Ind., Chem. & Ind. 1932, *51*, 39.

daß in diesen Ölen Antioxygene vorhanden sind. Im Ölsäureäthylester fehlen natürlich solche Antioxygene, wodurch er einer Oxydation leichter ausgesetzt ist.

Obwohl sich nun, wie aus obigem Versuch hervorgeht, der Ölsäureäthylester auch schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich schnell verändert, genügte aber für meine Zwecke diese Reaktionsgeschwindigkeit nicht, um in anwendbarer Frist zu einem verwertbaren Resultat zu kommen. Ich arbeitete daher bei erhöhter Temperatur unter Einleiten von Luft.

Die Versuchsapparatur ist aus Abbildung 10 ersichtlich. Als Reaktionsgefäß diente ein Claisenkolben von 200 ccm Inhalt. Mit Hilfe eines Ölbades konnte er geheizt werden. Der Kolben war mit einem Einleitungsrohr A versehen, das bis beinahe an den Boden reichte. An das Ableitungsrohr war eine Vorlage B angeschlossen. Diese wurde mit einer Eis/Kochsalzmischung gekühlt. Das Rohr C stand mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung. Mittelst eines Quetschhahnes, der dazwischen geschaltet war, ließ sich der Luftstrom regulieren. Die durchgesaugte Luft wurde mit Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknet und mit Natronkalk von CO_2 befreit. Bei a, b, c und d waren anfangs Gummiverbindungen angebracht. Sie wurden in späteren Versuchen durch Normalschliffe ersetzt.

Zur Oxydation gelangten 70 g Ölsäureäthylester. Seine Kennzahlen stimmten mit den von der Theorie geforderten gut überein. Die Jodzahl betrug 82, die Verseifungszahl 181,5 und die ASZ. 3.

Als Oxydationstemperatur wurden 100° gewählt. Mit Hilfe eines Thermometers, das sich im Innern des Kolbens befand, wurde die Temperatur kontrolliert. Die Temperatur des Ölbades mußte dann 105 ° betragen. Schon während des Anheizens wurde Luft durchgesaugt. Die Strömungsgeschwindigkeit war so bemessen, daß pro Sekunde 4 Blasen das Rohr, das einen lichten Durchmesser von 4 mm hatte, passierten. Der Versuch dauerte 2 Stunden. Die Zeit des Anheizens, die 1/4 Stunde betrug, wurde dabei nicht mit gerechnet.

In der Vorlage B konnten bei einer Versuchstemperatur von 100° nur Spuren flüchtiger Produkte kondensiert werden.

Der Rückstand wurde nun auf seine Jodzahl und seinen Gehalt an aktivem Sauerstoff geprüft. Die Jodzahl war erwartungsgemäß gefallen. Sie betrug noch 80. Die ASZ. war erheblich, nämlich auf 136 gestiegen.

Nun wurde das oxydierte Öl einer erneuten Oxydation, diesmal bei 180°, unterworfen. Die Versuchsdauer betrug wieder zwei Stunden. Schon bei einer Temperatur von 155—160° traten in

dem Ableitungsrohr flüchtige Produkte auf. Sie ließen sich in der gut gekühlten Vorlage kondensieren. Nach Beendigung des Versuches ergaben die Bestimmungen der Kennzahlen des Rückstandes folgendes Resultat:

Die Jodzahl war erheblich gesunken. Sie betrug noch 69. Auch der Gehalt an aktivem Sauerstoff hatte sich erheblich verringert. Die ASZ. errechnete sich zu 22,9.

In der Vorlage hatten sich 4 g einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit angesammelt, die in der Kälte zum Teil erstarrte. Sie bestand aus zwei Schichten. Die untere war nur gering. Die obere Schicht konnte näher untersucht werden. Sie wies, obwohl diese flüchtigen Stoffe Spaltprodukte des Ölsäuremoleküls waren, eine Jodzahl auf. Diese betrug 55,6. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff, der auf die übliche Weise errechnet worden war, erreichte einen Wert von 252,7.

Nun wurde der Rückstand wieder einer zwei Stunden dauernden Oxydation bei 100° unterworfen. Die Entwicklung der flüchtigen Spaltprodukte, die sich kondensieren ließen, war sehr gering. Der Rückstand wies nach diesem Versuch folgende Kennzahlen auf:

Die Jodzahl war erwartungsgemäß weiter gefallen, wenn auch nicht in dem Maße, wie bei einer Oxydationstemperatur von 180°. Sie betrug noch 65. Die ASZ. war wiederum gestiegen, und zwar auf 136.

Nach einer zweistündigen Oxydation bei 180° hatten sich in der Vorlage weitere 2 g von Spaltprodukten angesammelt. Die Jodzahl ergab einen Wert von 52, die ASZ. von 375.

Der Rückstand hatte noch eine Jodzahl von 56 und eine ASZ. von 16.

Eine weitere Oxydation bei 100° ergab für den Rückstand folgende Werte:

Jodzahl 51
ASZ. . . . . 104.

Eine nochmalige Oxydation bei 180° lieferte erneut 2 g kondensierbarer Spaltprodukte mit folgenden Kennzahlen:

Jodzahl 52
ASZ. . . . . 362.

Der Rückstand zeigte folgende Kennzahlen:

Jodzahl 47,4
ASZ. . . . . 18,8.

Daß die Jodzahl bei der Oxydation fallen werde, war vorauszusehen. Weiter zeigt der Versuch, daß bei einer Oxydationstemperatur von 100° der Gehalt an aktivem Sauerstoff erheblich anstieg, während die Menge der flüchtigen, kondensierbaren Spaltprodukte nur sehr gering war. Bei einer Oxydationstemperatur von 180° hingegen fiel der Gehalt an aktivem Sauerstoff stark. Andererseits lassen sich bei dieser Temperatur eine ganze Menge von Spaltprodukten kondensieren, die schon bei einer Temperatur von 155—160° überzugehen beginnen. Das Fallen des Gehaltes an aktivem Sauerstoff bei einer Oxydationstemperatur von 180° läßt sich damit erklären, daß die den aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen bei einer Temperatur von 180° nicht mehr beständig sind. Der hohe Gehalt an aktivem Sauerstoff der kondensierbaren Spaltprodukte zeigt, daß vorhandene Peroxyde direkt oder peroxydhaltige Abbauprodukte derselben sich verflüchtigen.

Um zu prüfen, ob bei einer Temperatur von 180° die den aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen zersetzt werden, erhitzte ich 2 g des Kondensates, das eine ASZ. von 362 aufwies, zwei Stunden unter Rückflußkühlung auf 180°. Dabei fiel die ASZ. auf 10, was eine Zersetzung der aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindung offenbarte. Dies steht nicht im Widerspruch damit, daß bei genügend hoher Temperatur die aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen bei dem Durchleiten eines Luftstromes in den anderen Versuchen mit diesem flüchtig sind und in die Vorlage übergehen.

Während zu Beginn des Versuches die kondensierbaren Oxydationsprodukte nur schwach gelb gefärbt waren, nahmen sie bei den späteren Versuchen eine rötliche Färbung an. Beim Auseinandernehmen der Apparatur ergab sich dann, daß der Gummi, mit welchem die Vorlage angeschlossen war, stark angegriffen worden war. Daher vermied ich in allen folgenden Versuchen Gummiverbindungen und verband die Apparateteile mit Normalschliffen. Da ich den Angriff auf den Gummi den aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen zuschrieb, hoffte ich bei der neuen Versuchsanordnung, den Gehalt an aktivem Sauerstoff bei den kondensierbaren Spaltprodukten noch erheblich zu steigern.

Ein neuer Oxydationsversuch bestätigte diese Vermutung. Als Versuchstemperatur wählte ich auch nicht mehr 180°, sondern gerade die Temperatur, die ausreichend war, die Spaltprodukte überzutreiben. Die Kondensationsprodukte, die jetzt auch nach langer Versuchsdauer annähernd farblos blieben, wiesen eine

ASZ. von 760 auf. Sie hatte sich also gegenüber den früheren Versuchen annähernd verdoppelt.

Diese Erscheinung, daß der Gehalt an aktivem Sauerstoff bei der Berührung mit einem oxydierbaren Körper erheblich abnahm, ohne aber ganz zu verschwinden, legte den Gedanken nahe, eine analytische Methode auszuarbeiten, mit deren Hilfe es gelingen sollte, den Gehalt an aktivem Sauerstoff näher zu differenzieren (vergleiche auch Seite 12 ff.).

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist bereits auf Seite 35 ff. geschildert.

Hauptversuche.

Fortlaufende Oxydation von Ölsäureäthylester bei 100°.

Der folgende Versuch bringt eine Übersicht verschiedener Kennzahlen, die sich bei einer längere Zeit dauernden Oxydation von Ölsäureäthylester bei 100° ergeben. Als Oxydationsgefäß diente ein Rundkolben von 200 ccm Inhalt. Dieser Kolben war mit einem Einleitungsrohr, das bis beinahe an den Boden reichte, und einem eingeschliffenen Rückflußkühler versehen. Der Rückflußkühler stand in Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe. Die Luft, welche zur Oxydation diente und mit Hilfe der Pumpe durchgesaugt wurde, trat durch das Einleitungsrohr ein und verließ den Kolben durch den Kühler. Die Luft wurde erst durch Schwefelsäure, dann über Calciumchlorid und schließlich über Natronkalk geleitet. Der Luftstrom war wieder so reguliert, daß in der Sekunde vier Blasen das Einleitungsrohr, das einen lichten Durchmesser von 4 mm hatte, passierten.

Zur Oxydation gelangten 70 g frisch destillierter Ölsäureäthylester. Die Oxydationstemperatur wurde mit Hilfe eines Thermometers bestimmt, das sich im Innern des Kolbens befand. Alle zwei Stunden wurde der Versuch unterbrochen, um die zur Bestimmung der Kennzahlen notwendigen Proben mit der Pipette zu entnehmen. Folgende Kennzahlen wurden bestimmt:

1. Die Jodzahl (JZ.).
2. Die Aktive-Sauerstoff-Zahl (ASZ.).
3. Die Peroxydzahl (PoZ.).
4. Die Säurezahl (SZ.).

Die Abnahme der Jodzahl während der Dauer eines Versuches zeigt an, wie weit die Doppelbindung im Laufe der Oxydation verschwindet.

Die Säurezahl kann als Maßstab dafür dienen, wieviel Spaltprodukte sich bei der Oxydation bilden.

Die Bestimmung der Aktiven-Sauerstoff-Zahl ergibt den gesamten aktiven Sauerstoff.

Die Peroxydzahl gibt an, wieviel Sauerstoff in Form eines Peroxydes vorliegt.

Das Ergebnis wird durch folgende Tabelle veranschaulicht.

Tabelle 1.

Stunden	JZ.	ASZ.	PoZ.	SZ.
2	79	65	33	2,5
4	75	180	95	3,0
6	71	300	152	4,0
8	66	367	186	4,5
10	60,3	419	208	6,8
12	57	482	210	7,2
14	52,7	490	215	10,0
16	47,1	510	230	15,0
18	43,6	515	210	18,0
20	40	500	215	22,3
24	37	500	210	24,7
28	31,6	450	200	28,0
32	25	350	170	35,0

Zu Beginn der Oxydation ergänzen sich die Jodzahl und ASZ. annähernd zur ursprünglichen Jodzahl, z. B.:

Stunden	JZ.	ASZ. ausgedrückt als JZ.	Summe
2	79	1,65	80,65
4	75	4,57	79,57
6	71	7,63	78,63

Später hingegen, wenn sich schon eine stärkere Zersetzung bemerkbar macht, wird der Unterschied immer größer:

Stunden	JZ.	ASZ. ausgedrückt als JZ.	Summe
14	52,7	12,45	65,15
32	25	8,9	33,9

Weil die ASZ. in n/500 $Na_2S_2O_3$ ausgedrückt wird, bei der Bestimmung der JZ. n/10 Lösung Anwendung findet und sich beide Werte auf ein Gramm beziehen, geschieht die Umrechnung der ASZ. in die JZ. an einem Beispiel gezeigt folgendermaßen:

Nach einer Oxydationsdauer von 20 Stunden beträgt die ASZ. = 500. Als JZ. ausgedrückt beträgt sie 12,7, nämlich:

$$\frac{500 \cdot 1{,}27}{50} = 12{,}7.$$

Der Versuch zeigt, daß die Jodzahl bei fortschreitender Oxydation abnimmt, während die Säurezahl wächst. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff und die Peroxydzahl steigen erst an, um nach Erreichung eines Höhepunktes wieder kleiner zu werden. Eine Gegenüberstellung beider Werte zeigt ferner, daß nur etwa die Hälfte des aktiven Sauerstoffes peroxydisch gebunden ist.

Fortlaufende Oxydation von Ricinolsäureäthylester bei 100°.

Unter genau den gleichen Bedingungen wurde nun der Versuch mit 70 g frisch bereitetem Ricinolsäureäthylester ausgeführt.

Die Kennzahlen des Ausgangsmaterials stimmten mit den von der Theorie geforderten gut überein:

JZ. 80
HyZ. 159
VZ. . . . . 173.

Die gefundenen Werte dieses Oxydationsversuches sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Als neue Kennzahl kommt beim Ricinolsäureäthylester die Hydroxylzahl dazu.

Das Ergebnis der Ricinolsäureesteroxydation ist dem der Ölsäureesteroxydation analog. Das Verhältnis zwischen dem Gehalt an aktivem Sauerstoff, ausgedrückt durch die ASZ., und dem peroxydisch gebundenen Sauerstoff, ausgedrückt durch die PoZ., ist etwa dasselbe wie bei dem Äthylester der Ölsäure. Allerdings werden beim Ricinolsäureäthylester nicht so hohe Werte erreicht. Die Hydroxylzahl nimmt ab. Dies erklärt sich durch eine Abspaltung der Hydroxylgruppe, wie sie auch bei der destruktiven Destillation stattfindet.

Tabelle 2.

Stunden	JZ.	ASZ.	PoZ.	HyZ.	SZ.
2	75	148	70	154	1,8
4	71,5	169	105	150	4,0
6	70	201	121	149	4,9
8	68,9	220	126	147	5,0
10	65	225	133	144	6,4
12	63,2	242	122	143	8,2
14	61	255	147	141	9,6
18	58,4	230	154	140	10,0
20	56	220	129	138	15,8
26	49,3	205	120	118	20,0
32	44,6	201	105	113	22,8
38	41,8	162	90	91	30,2

Fortlaufende Oxydation von Leinölsäureäthylester bei 100°.

Die Versuchsbedingungen entsprachen den oben geschilderten. Es dauerte aber bei dem Leinölsäureäthylester erheblich länger, bis der Höhepunkt des Gehaltes an aktivem Sauerstoff überschritten ist. Die Oxydation erstreckte sich deswegen über einen Zeitraum von 78 Stunden.

Die Säurezahl erreichte nach einer Oxydationsdauer von 78 Stunden einen Wert von 14. Die anderen Versuchsergebnisse sind aus folgender Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 3.

Stunden	JZ.	ASZ.	PoZ.	Stunden	JZ.	ASZ.	PoZ.
4	190	119	85	38	120	222	127
8	170	175	130	44	110	214	110
12	155	190	135	56	96	200	105
18	150	190	130	62	90	184	99
22	142	225	150	68	85	163	95
26	136	215	143	72	78	130	83
30	130	215	135	78	74	126	80
34	127	239	137				

Fortlaufende Oxydation von Ölsäureäthylester bei 155—160°.

Diese Untersuchung sollte den Reaktionsverlauf der Oxydation des Ölsäureäthylesters aufklären bei einer Temperatur, bei welcher die Oxydationsprodukte in merklichem Maße flüchtig sind. Es war dies, wie ich schon weiter oben bemerkt habe, bei einer Temperatur von 155—160° der Fall.

Als Reaktionsgefäß wurde die in Abbildung 10 gezeigte Apparatur verwendet. Die Ölbadtemperatur betrug 160°, die Temperatur im Innern des Kolbens 155°. Alle zwei Stunden wurde der Versuch zur Entnahme der Proben unterbrochen. Es wurden die üblichen Kennzahlen bestimmt. Um zu sehen, ob es bei dieser hohen Temperatur auch bei dem Ölsäureäthylester zur Ausbildung einer Hydroxylgruppe kommt, wurde von der sechsten Stunde an auch die Hydroxylzahl bestimmt.

Die Tabelle 4 zeigt das Ergebnis.

Tabelle 4.

Stunden	JZ.	ASZ.	PoZ.	HyZ.	SZ.
2	76,5	92	64		4,2
4	70	78	52		3,2
6	62	59,5	37,4	29	6,4
8	60	44,5	35	35	8,8
10	56	43,5	31,5	36	10,2
12	51,8	41,3	22,5	36,1	10,9
14	49	39,5	19,2	40,4	10,6
16	43,5	33,8	16,4	43,9	15,4
18	38,6	31	14	44,3	14,3
20	37,2	30	14,2	48	16
22	35	25	13,8	52	18,3

Besonders bemerkenswert ist es, daß es bei hohen Oxydationstemperaturen zur Ausbildung einer Hydroxylgruppe kommt.

Daß die Säurezahl nicht so hohe Werte erreicht, wie bei der Oxydation bei 100°, ist damit zu erklären, daß bei der hohen Temperatur ein großer Teil der Säuren flüchtig ist.

Nach den Vorversuchen war auch zu erwarten gewesen, daß der Gehalt an aktivem und somit auch an peroxydisch gebundenem Sauerstoff niedrig sein werde.

Fortlaufende Oxydation von Ricinolsäureäthylester bei 155°.

Der gleiche Oxydationsversuch wurde anschließend mit Ricinolsäureäthylester angestellt. Auch hier begannen die flüchtigen Oxydationsprodukte bei einer Temperatur von 155° überzugehen. Von einer Temperaturerhöhung der Reaktionsmasse, wie sie im DRP. 555496, wo allerdings mit Ricinusöl gearbeitet wird, beschrieben ist, konnte nichts bemerkt werden. Die Temperatur betrug im Innern des Kolbens immer 5° weniger als die des Ölbades.

Das Ergebnis dieser Versuches zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5.

Stunden	JZ.	ASZ.	PoZ.	HyZ.	SZ.
2	75	27,7	23	151	3,5
4	72	27	18	146,4	2,5
6	69	26	21,5	140	3,3
8	65,5	26,5	15,5	139	4,5
10	62	26	14,6	141	7,5
12	59	23	15	136,5	6,5
14	57,7	24	15	138	8,0
16	57,6	25	13,1	132	9,5
18	56,5	20,2	12	132	12,0
22	52,4	21,2	12,5	122,8	12,8
30	43,4	18,3	10,7	114	14,2

Wie nicht anders zu erwarten war, wies dieser oxydierte Ester einen Gang der Jodzahl auf. Der 30 Stunden oxydierte Ester zeigte nach einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden eine Jodzahl von 59.

Bei der Oxydation der Ricinolsäure kommt es also ähnlich wie bei ihrer destruktiven Destillation durch Abspaltung der Hydroxylgruppe zur Bildung einer zweiten Doppelbindung. Diese befindet sich zur ersten in konjugierter Stellung, wie sich mit Hilfe des Ganges der Jodzahl zeigen läßt. Da der 22 Stunden bei 160° oxydierte Ölsäureäthylester eine Hydroxylzahl aufwies, lag es nahe, auch ihn auf eine neu entstandene Doppelbindung hin zu prüfen.

Ich bestimmte die Jodzahl, nachdem die Bromlösung eine Stunde eingewirkt hatte und ein anderes Mal nach einer Einwirkungsdauer von 24 Stunden.

Nach 1 Stunde betrug die Jodzahl . . . . . = 35.
Nach 24 Stunden betrug die Jodzahl . . . . . = 47.

Dieser oxydierte Ester wies also einen Gang der Jodzahl auf.

Ich setzte noch folgende Kontrollversuche an:

1. Frisch destillierter Ölsäureäthylester wurde einmal einer Einwirkungsdauer der Bromlösung von einer Stunde, dann einer solchen von 24 Stunden ausgesetzt. Das Ergebnis war, daß die beiden so erhaltenen Jodzahlen praktisch miteinander übereinstimmten.

2. Ricinolsäure, aus der nach den Angaben von Scheiber[1] ein Mol Wasser abgespalten worden war, wurde auf die gleiche Weise untersucht. Das Ergebnis ist folgendes: Nach einer Stunde Einwirkungsdauer der Bromlösung errechnete sich eine Jodzahl von 83, was der Absättigung von einer Doppelbindung entspricht. Nach einer Einwirkungsdauer von 2 Stunden war die Jodzahl auf 119 gestiegen. Nach 24 Stunden wurde mit einer Jodzahl von 152, was der Absättigung einer zweiten Doppelbindung entspricht, der Endwert erreicht.

Weil es also auch bei der Oxydation von Ölsäureäthylester zur Bildung resinophorer Gruppen kommt, muß auch die Ölsäure unter geeigneten Bedingungen Veränderungen erleiden, die zu einem Trocknen führen.

Um dies zu beweisen, wurden 70 g Ölsäureäthylester auf die oben geschilderte Art bei 160° oxydiert. Um zu einem möglichst eindeutigen Resultat zu gelangen, wurde der Versuch 60 Stunden lang ohne Unterbrechung durchgeführt.

Auch in diesem Versuch wurden die flüchtigen Oxydationsprodukte durch gutes Kühlen der Vorlage mit einer Kältemischung aufgefangen. Sie sollten einer besonderen Untersuchung unterzogen werden.

Nach einer Oxydationsdauer von 60 Stunden war der Rückstand von brauner Farbe und viskoser Beschaffenheit.

Es war nicht zu erwarten, daß sich der Rückstand durch einen besonders hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff auszeichnete.

Die ASZ. ergab . . . . . = 18,3.
Die PoZ. ergab . . . . . = 9,5.

Von besonderem Interesse war hingegen die Bestimmung der Jodzahl. Kaufmann gibt in seiner Vorschrift zur Bestimmung der Jodzahl für zu erwartende niedrige Werte eine Einwirkungs-

[1] a. a. O.

dauer der Bromlösung von einer halben Stunde an, wobei aber auch bei längerer Einwirkungsdauer keine Substitution von Wasserstoff durch Halogen eintritt.

Um festzustellen, ob die Jodzahl des Rückstandes einen Gang aufwies, bestimmte ich dieselbe, nachdem die Bromlösung

1. ½ Stunde, 2. 18 Stunden, 3. 46 Stunden

auf das Untersuchungsmaterial eingewirkt hatte.

Das Resultat war folgendes:

1. Einwirkungsdauer ½ Stunde . . . . . JZ. = 13,9
   14,2
2. Einwirkungsdauer 18 Stunden . . . . JZ. = 21,1
3. Einwirkungsdauer 46 Stunden . . . . JZ. = 26,0.

Wie schon nach den weiter oben mitgeteilten Versuchsergebnissen zu erwarten gewesen war, wies ein 60 Stunden oxydierter Ölsäureäthylester einen Gang der Jodzahl auf.

Zur Kontrolle wurde die Dienzahl nach Kaufmann bestimmt. Diese zeigt bekanntlich ein System konjugierter Doppelbindungen an.

1. Einwage . . . 0,1242 g
   Blindversuch 19,6
   Versuch 19,1
   Differenz . . . . . 0,5.

$$DZ. = 1{,}269 \frac{0{,}5}{0{,}1242} = 5{,}1.$$

2. Einwage . . . 0,1129 g
   Blindversuch 19,6
   Versuch 19,1
   Differenz . . . . . 0,5.

$$DZ. = 1{,}269 \frac{0{,}5}{0{,}1129} = 5{,}6.$$

Die Differenz zwischen Jodzahl und Dienzahl erklärt sich daraus, daß die Dienzahl nur ein System konjugierter Doppelbindungen anzeigt, die Jodzahl hingegen zeigt jede Doppelbindung an. Außerdem werden durch die Einwirkungen von Halogenen Kohlenstoff-3- und -4-Ringe, die bei der Oxydation von Ölsäure

entstehen können, gesprengt, wobei neue Doppelbindungen entstehen, die einer Anlagerung von Halogen zugänglich sind.

Kontrollversuche, die mit frischem Ölsäureäthylester ausgeführt wurden, ergaben in keinem Falle eine Dienzahl.

Um festzustellen, ob sich beim Blasen des Ölsäureäthylesters Oxyne bildeten, die charakteristisch sind für trocknende fette Öle, wurde ein Teil des Rückstandes mit Petroläther versetzt, worauf sich die Oxyne in Form von dunkelbraunen Schmieren abschieden.

Darauf wurden auch die sog. „oxydierten Säuren“ [1] nach Fahrion bestimmt[2].

5 g des oxydierten Rückstandes wurden in der üblichen Weise mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol vertrieben, die Seife in heißem Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedenen Fettsäuren noch warm mit 50 ccm vorgewärmtem Petroläther ausgeschüttelt. Die oxydierten Fettsäuren schieden sich dabei aus. Dann ließ man über Nacht stehen, trennte die Petrolätherschicht ab, filtrierte sie und spülte die ungelöst gebliebenen Säuren und das Filter mehrmals mit Petroläther ab. Den Rückstand nahm man in Alkohol auf und destillierte denselben aus einem gewogenen Kölbchen ab. Der Rückstand wurde gewogen. Man erhielt so 1,2 g = 24% dunkelbrauner, schmieriger, oxydierter Säuren.

Die Untersuchung der in der Vorlage kondensierten Spaltprodukte zeigte folgendes Ergebnis:

Es waren 15 g davon in der Vorlage angefallen. Das Destillat war von schwach gelber Farbe und hatte einen stechenden Geruch. Es bestand aus zwei Schichten, einer unteren wäßrigen und einer oberen öligen. Die beiden Schichten wurden in einem kleinen Scheidetrichter voneinander getrennt. Die wäßrige Schicht, die ganz farblos war, enthielt wasserlösliche Säuren und Aldehyde. Sie gab auch deutliche Peroxydreaktion, indem eine Titan(3)-chloridlösung gelb gefärbt wurde. Von der oberen Schicht wurden folgende Kennzahlen bestimmt:

1. Die Jodzahl. Um auch hier festzustellen, ob die Jodzahl einen Gang aufwies, wurde die Bestimmung nach einer Einwirkungsdauer von einer halben Stunde und von 18 Stunden gemacht. Weil es sich um Spaltprodukte des Ölsäuremoleküls handelte, war es von vornherein unwahrscheinlich, daß sich die Jodzahl wesentlich ändern werde.

---

[1] Grün, Analyse der Fette und Wachse, I, 248 (1925).

[2] Z. ang. Ch. *4*, 540 (1891); *11*, 781 (1898); Chem. Um. 15/16.

Folgende Werte wurden bestimmt:

1. JZ. nach $^1/_2$ Stunde 31,1
2. JZ. nach 18 Stunden . . . . . 30,7.

Ein Gang der Jodzahl war also nicht festzustellen.

2. Die Bestimmung des aktiven und des Peroxyd-Sauerstoffes.

Für den aktiven Sauerstoff ergab sich folgender Wert:

Einwage . . . 0,4275
Verbrauch an n/500 $Na_2S_2O_3$ = 319.

$$ASZ. = \frac{319}{0{,}4275} = 748.$$

Die Bestimmung der Peroxydzahl ergab folgendes Resultat:

Einwage . . . 0,1860
Differenz der n/500 Ferrichloridlösung . . . 141,5.

$$PoZ. = \frac{141{,}5}{0{,}1860} = 760.$$

Überraschender Weise und zum Unterschied von den bisherigen Ergebnissen, wo die ASZ. ungefähr doppelt so groß war wie die PoZ., ergab sich hier praktische Übereinstimmung dieser beiden Werte.

Obwohl das Destillat sowohl Fehlingsche Lösung reduzierte als auch schon in der Kälte die Silberspiegelreaktion positiv ausfiel, gelang es weder mit Semicarbazid noch mit Dinitrophenylhydrazin die entstandenen Aldehyde näher zu charakterisieren. Mit Semicarbazid schienen sie überhaupt nicht zu reagieren. Mit Dinitrophenylhydrazin bildete sich zwar ein orange gefärbtes Kondensationsprodukt, das aber in keinem Falle zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Auch wurde versucht, die Spaltprodukte zwecks Abtrennung der einzelnen Bestandteile einer fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Ich benutzte zu diesem Zwecke die sehr wirksam arbeitende Widmerkolonne. Es gelang auch verschiedene Fraktionen aufzufangen. Es destillierten bei einem Druck von 1 mm:

1. Fraktion bis 105° . . . 4 Tropfen
2. „ „ 150° . . . 1 ccm
3. „ „ 190° . . . $^1/_2$ ccm.

Obwohl auch diese Fraktionen deutliche Aldehydreaktion gaben, gelang es auch in diesem Falle nicht, die Aldehyde mit Hilfe von Semicarbazid oder Dinitrophenylhydrazin zu charakterisieren. Auch Methon[1] versagte. Andere Autoren stießen bei der Identifizierung der Spaltstücke auf ähnliche Schwierigkeiten. Täufel oxydierte deshalb die Aldehyde mit Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Säuren. Die daraus gewonnene Bariumseife rauchte er mit Schwefelsäure ab und bestimmte das gefundene Bariumsulfat[2]. Auf ähnliche Weise gelang es mir, Pelargonsäure nachzuweisen. Ich fand, nachdem ich Fraktion 1 auf die oben beschriebene Weise behandelt hatte, 30% Barium, während sich der Gehalt desselben für Pelargonsäure zu 30,41% errechnet.

Es wurde auch versucht, die Säuren des Kondensates zu bestimmen. Dasselbe reagierte deutlich sauer. Die Säuren wurden auf die übliche Weise über die Kaliseifen und Zersetzen derselben mit Schwefelsäure gewonnen. Es wurden Säurezahlen gefunden, die bei 243 und bei 265 lagen. Das würde einem Molekulargewicht von 231 und 212 entsprechen. Myristinsäure hat ein Molekulargewicht von 228,22 und Tridekansäure ein solches von 214,21. Es ist allerdings kaum anzunehmen, daß bei der Oxydation von Ölsäureäthylester diese beiden Säuren auftreten. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Gemisch von Säuren mit höherem und niedrigerem Molekulargewicht.

Die Schwierigkeiten, sowohl die einzelnen Aldehyde als auch die Säuren mit Sicherheit zu charakterisieren, mögen damit zusammenhängen, daß wir es nicht mit wohldefinierten Verbindungen zu tun haben. Sowohl die einzelnen Fraktionen, die bei der Destillation der Oxydationsprodukte aufgefangen werden, als auch die Säuren, die daraus abgetrennt werden, gaben starke Reaktion mit Jodwasserstoffsäure und Titan(3)-chlorid. Sie enthielten also immer Peroxyde. Daraus ist immerhin ersichtlich, daß die den aktiven Sauerstoff enthaltenden Verbindungen verhältnismäßig beständig sind.

Die Aussichten, den Körper, dem die Peroxydreaktion zuzuschreiben ist, zu isolieren, waren sehr gering. Weder beim fraktionierten Destillieren noch beim Abtrennen der Säuren über die Kaliseifen konnte eine Zunahme des Peroxydgehaltes festgestellt werden.

Folgendem Umstand ist es zuzuschreiben, daß es dennoch gelungen ist, das Peroxyd zu isolieren:

[1] Dimethylhydroresorcin.

[2] Bio. Z. *219*, 341.

Nach einem der oben geschilderten Oxydationsversuche mit Ölsäureäthylester bei 160° hatten sich am anderen Tage in dem Ableitungsrohr weiße, nadelförmige, zum Teil schuppige Kristalle abgeschieden. Zu einer Untersuchung reichte aber ihre Menge nicht aus.

Schon früher hatte ich die Beobachtung gemacht, daß die kondensierten, flüchtigen Oxydationsprodukte beim Abkühlen mit einer Eis/Kochsalz-Kältemischung teilweise kristallisierten. Es lag nun nahe, den kristallinen Anteil auf irgend eine Weise von dem flüssigen zu trennen.

Um genügend der flüchtigen Oxydationsprodukte zur Verfügung zu haben, wurde die Oxydation mit Ölsäureäthylester bei 160° noch einige Male wiederholt. Es wurde dabei so verfahren, daß der Versuch erst nach 60 Stunden abgebrochen wurde. Die Vorlage wurde besonders gut gekühlt.

Bei einigen Versuchen schieden sich schon in dem Ableitungsrohr verhältnismäßig große Mengen weißer Kristalle ab. Das Kondensat zeigte in diesen Fällen eine Peroxydzahl (Gehalt an aktivem Sauerstoff und Peroxydzahl stimmten immer praktisch miteinander überein) von etwa 650 – 700. In anderen Fällen war auch nach 60 Stunden Versuchsdauer kein Anflug der weißen Kristalle zu beobachten. Die Peroxydzahl des Kondensates betrug in diesen Versuchen nur etwa 300. Schon diese Beobachtung legte die Vermutung nahe, daß die fraglichen Kristalle die Ursache der Peroxydreaktion der flüchtigen, kondensierbaren Oxydationsprodukte sei. Diese unterschiedlichen Versuchsergebnisse fanden ihre Erklärung darin, daß in dem einen Falle 70 g des Esters zur Oxydation gelangten, in dem anderen hingegen 120 g. Sonst waren die Versuchsbedingungen die gleichen. Im letzteren Falle ging die Oxydation des Ölsäureesters verhältnismäßig langsamer vor sich, als wenn nur 70 g zur Anwendung gelangten. Um zu einem positiven Ergebnis zu kommen, war es folglich erforderlich, den Versuch nur mir 70 g des Esters auszuführen. In diesem Falle schieden sich auch immer die Kristalle an dem gut gekühlten Ableitungsrohr ab. Ein anderer Teil kristallisierte aus dem gut gekühlten Kondensat.

Durch leichtes Erwärmen mit der Hand gelang es, die Kristalle aus dem Ableitungsrohr herauszulösen. Der Kristallbrei, der stark durch flüssige Anteile verunreinigt war, wog etwa 0,6 g. Die Bestimmung der Kennzahlen, von denen vor allem die Peroxydzahl interessierte, hatte folgendes Ergebnis:

Die JZ. betrug . . . = 11
„ ASZ. „ . . . . = 1500
„ PoZ. „ . . . . = 1520.

Da die Werte des aktiven und des peroxydischen Sauerstoffes praktisch miteinander übereinstimmten, liegt hier nur eine peroxydische Bindung von Sauerstoff vor.

In einem weiteren Versuche wurde der auf gleiche Weise gewonnene Kristallbrei durch Aufstreichen auf eine Tonplatte von dem flüssigen Anteil möglichst weitgehend befreit. Die Ausbeute betrug etwa $^1/_{100}$ g weißer schuppiger Kristalle.

Mit 9,80 mg bestimmte ich den Gehalt an aktivem Sauerstoff. Verbraucht wurden 30,1 ccm n/500 $Na_2S_2O_3$. Daraus errechnet sich eine ASZ. von 3070.

Die Elementaranalyse der in einem neuen Versuch erhaltenen Substanz ergab folgende Werte:

Einwage: 2,855 mg: 7,109 mg CO_2 = 67,91% C
2,865 mg H_2O = 11,23% H.

Der Schmelzpunkt, der mit dem Mikroschmelzpunktapparat von Kofler bestimmt wurde, betrug 64°.

Wie ich schon weiter oben erwähnt habe, erstarrte beim Abkühlen mit einer Eis/Kochsalzkältemischung ein Teil des flüssigen Kondensates. Verschiedene Versuche, die Kristalle abzutrennen, schlugen fehl. Weder gelang dies mit einem Filterstäbchen aus Jenaer Glas, mit dessen Hilfe die Flüssigkeit abgesaugt werden sollte, dies verstopfte sofort, noch dadurch, daß man versuchte, den flüssigen Anteil auf Tonscherben aufzusaugen. Schließlich glückte es aber, die gesuchte Substanz dadurch zu isolieren, daß man den gut gekühlten Inhalt der Vorlage, der durch die ausgeschiedenen Kristalle breiartig geworden war, sehr rasch durch einen nicht zu feinen Glasfiltertiegel (1 G 2) filtrierte. Die so gewonnene Substanz wurde durch Aufstreichen auf Ton möglichst weitgehend von flüssigen Anteilen befreit. Auf diese Weise gelang es, etwa 40 mg des gesuchten Körpers zu gewinnen.

Folgende Untersuchungen wurden damit angestellt:

Schmelzpunkt: 64—65°

Elementaranalyse:

Einwage: 4,688 mg: 11,710 mg CO_2 = 68,12% C
4,690 mg H_2O = 11,19% H.

Die Verbindung enthält keine Kohlenstoffdoppelbindung. Bei der Bestimmung der Jodzahl wurde kein Halogen angelagert.

Gehalt an aktivem Sauerstoff:

Einwage 4,062 mg.

Verbrauch an n/500 $Na_2S_2O_3$ = 12,8 ccm.

ASZ. = 3150.

Aus dem Gehalt an aktivem Sauerstoff läßt sich das Molekulargewicht bestimmen:

1 Mol $Na_2S_2O_3$ entspricht $^1/_2$ Mol Peroxyd.

12,8 ccm n/500 $Na_2S_2O_3$ = 0,0256 ccm n $Na_2S_2O_3$.

Daraus ergibt sich folgende Gleichung:

1000 ccm $Na_2S_2O_3$: $^1/_2$ Mol x = 0,0256 ccm : 0,004062 g Peroxyd.

Oder

2000 ccm $Na_2S_2O_3$: 1 Mol x = 0,0256 ccm : 0,004062 g Peroxyd.

$$1 \text{ Mol } x = \frac{2000 \cdot 0{,}004062}{0{,}0256} = 317.$$

Ölsäureperoxyd hat ein Molekulargewicht von 314.

Die elementare Zusammensetzung für Ölsäureperoxyd ergibt 68,8% C und 10,9% H.

Beim Titrieren mit n/100 NaOH stieß man auf Schwierigkeiten. Die Substanz zersetzt sich sehr leicht in Berührung mit Lauge, wobei Nonylaldehyd entsteht, der an dem typischen Geruch leicht erkannt werden kann.

Etwa 4 mg Substanz wurden mit 5 ccm verdünnter Natriumcarbonatlösung zersetzt. Leichtes Erwärmen beschleunigt diesen Vorgang. Wenn es sich um Ölsäureperoxyd handelt, müssen bei der Spaltung der Nonylaldehyd und der Halbaldehyd der Azelainsäure entstehen. Diese beiden Aldehyde lassen sich leicht mit Kaliumpermanganat zu den entsprechenden Säuren oxydieren. Ich versetzte die oben erhaltene Lösung solange mit einer etwa 1%igen Lösung von $KMnO_4$, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Dann wurde von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Zur Entfernung der Nonylsäure, die eben noch mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wurde Wasserdampf eingeleitet. Den Rückstand nahm man in Äther auf, wusch mit Wasser, trocknete mit wasserfreiem Natriumsulfat und dunstete den Äther ab. Es hinterblieb ein zum Teil fester Rückstand, der durch einen öligen Anteil verunreinigt war. Es dürfte sich dabei um durch Nonylsäure verunreinigte Azelainsäure handeln.

B. Biologischer Teil.

In diesem Teil der Arbeit sollten Ölsäure-, Ricinolsäure- und Leinölsäureäthylester, die unter verschiedenen Bedingungen oxydiert worden waren, auf ihre Wirkung gegenüber Mikroorganismen geprüft werden. Als Testobjekt diente Aspergillus niger.

Anwendung fand die Suspensionsmethode. Von einer A. niger-Kultur auf Traubenzucker-Agar, die 4—8 Tage alt war, wurde eine wäßrige Aufschwemmung gemacht. Diese wurde steril filtriert. Die zu untersuchende Substanz wurde im Verhältnis 50 : 1 mit der Aufschwemmung versetzt, also z. B. 5 ccm Substanz mit 0,1 ccm Aufschwemmung oder meistens 2,5 ccm Substanz mit 0,05 ccm Aufschwemmung. Das ganze wurde gut umgeschüttelt. Nach bestimmten Zeitabständen wurden mit Hilfe einer Platinöse Proben auf Traubenzucker-Schrägagar übergeimpft. Die Wirkung des Untersuchungsmaterials auf das Testobjekt wurde nach den Einwirkungszeiten, welche zur Erzielung ansteigender Wachstumshemmung und der Abtötung nötig waren, beurteilt.

In den späteren Versuchen wurde nicht mehr eine wäßrige Aufschwemmung verwendet. Diese hat verschiedene Nachteile. Erstens ist es nicht ausgeschlossen, daß sich die Versuchssubstanz unter dem Einfluß von Wasser verändert. Zweitens bildet ein System Wasser/Öl eine Emulsion. Nach längerem Stehen scheidet sich das Wasser unten ab. Die Verteilung des A. niger im Wasser und im Öl ist unbekannt. Ferner können gebildete Oxydationsprodukte in Wasser leichter löslich sein als in Öl, was bei der Beurteilung der Wirkung auch als Unsicherheitsfaktor zu bewerten ist. Ich stellte daher in den späteren Versuchen die Aufschwemmung nicht mehr mit sterilem Wasser sondern mit Olivenöl her. Das hatte den unbestreitbaren Vorteil, in einem homogenen Medium zu arbeiten. Wenn Olivenöl, das schon einige Zeit gestanden hat, auch steril ist, wie sich aus mehreren Versuchen, die ich in dieser Richtung unternahm, ergab, so ist die schädigende Wirkung auf A. niger doch nur eine sehr geringe. Eine erhebliche Hemmung des Wachstumes nach dem Überimpfen besteht erst nach Monaten. Diese konnte meine Versuche nicht stören, weil mit dem Ölsäureäthylester ebenso mit Ricinol- und Leinölsäureäthylester in jedem Falle eine merkliche Hemmung schon nach 6—8 Tagen eintrat.

Ölsäureäthylester.

Der erste Versuch wurde mit frisch hergestelltem Ölsäureäthylester gemacht. 5 ccm Ester wurden mit 0,1 ccm einer wäßrigen A. niger-Aufschwemmung versetzt und umgeschüttelt. Das Wachstum übergeimpfter Proben war nach 6 Tagen deutlich gehemmt und hörte nach einer Einwirkungsdauer von 8 Tagen gänzlich auf. Die ASZ. war in dieser Zeit von 2,3 auf 55 gestiegen. Nachdem dieser nun sterile Ester nochmals infiziert worden war, erfolgte eine Abtötung schon nach 6 Tagen. Die ASZ. war weiter auf 67 gestiegen. Schon dieser Versuch ließ es wahrscheinlich erscheinen, daß der Gehalt an aktivem Sauerstoff bei der abtötenden Wirkung des Ölsäureäthylesters eine wichtige Rolle spielte.

Um diese Vermutung einer Prüfung zu unterziehen, wurde der auf Seite 40ff. beschriebene Vorversuch, der eine Abhängigkeit des Gehaltes an aktivem Sauerstoff von der Oxydationstemperatur erbracht hatte, auf den mikrobiologischen Versuch übertragen. Es bestand immerhin die Möglichkeit, daß nicht der Gehalt an aktivem Sauerstoff der wirksame Faktor sei, sondern die entstehenden Spaltprodukte wie Aldehyde und Säuren.

Der Oxydationsversuch wurde gleich ausgeführt wie der auf Seite 40ff. beschriebene. Statt der Proben für die Analysen wurden aber diesmal bei jeder Unterbrechung $2^1/_2$ ccm Ester entnommen, um diesen einer Prüfung auf die wachstumsschädigende Wirkung zu unterziehen. Durch einzelne Analysen überzeugte ich mich, daß sich die Kennzahlen, vor allem der Gehalt an aktivem Sauerstoff, gleichsinnig bewegten, wie im ersten Versuch. Der mikrobiologische Versuch wurde in zweifacher Ausführung angestellt, einmal mit einer wäßrigen Aufschwemmung des A. niger, das andere Mal mit einer Aufschwemmung in Olivenöl. Die in Tabelle 6 angegebenen Ergebnisse sind die der Ölaufschwemmung. Die der wäßrigen Aufschwemmung unterscheiden sich dadurch, daß eine wachstumsschädigende Wirkung im allgemeinen früher eintritt.

Aus Tabelle 6*) ist ohne weiteres ersichtlich, daß sowohl die wachstumsschädigende Wirkung als auch die Abtötungszeiten dem Gehalt an aktivem Sauerstoff parallel gehen.

*) Es bedeuten: ++++ sehr starkes Wachstum.
+++ starkes Wachstum.
++ schwaches Wachstum.
+ sehr schwaches Wachstum.

Tabelle 6.

ASZ. 2,5	136	22,9	136	16	104	18,8
Einwirkungsdauer	Entwicklung des Aspergillus niger nach dem Überimpfen					
2 Stunden	++++	++	++++	++	++++	++	++++
4 „	++++	++	++++	++	++++	++	++++
6 „	++++	++	++++	++	++++	++	++++
8 „	++++	+	++++	+	+++	+	++++
1 Tag	++++	+	+++	−	++	−	+++
2 Tage	++++	−	++	−	++	−	+++
3 „	++++	−	+	−	+	−	++
4 „	+++	−	+	−	+	−	++
5 „	++	−	−	−	−	−	+
6 „	++	−	−	−	−	−	−
7 „	+	−	−	−	−	−	−
8 „	−	−	−	−	−	−	−

Da bei dem Oxydationsversuch bei 180° eine erhebliche Menge an flüchtigen Produkten erhältlich war, die einen hohen Gehalt an aktivem Sauerstoff aufwiesen, unterzog ich auch diese Substanz einer Prüfung. Um direkt Verwendung zu finden, waren es allerdings zu geringe Mengen. Ich stellte daher 20%ige Lösungen davon in Olivenöl her. Eine Probe des Kondensproduktes, das eine ASZ. von 362 hatte, wurde zwei Stunden unter Rückflußkühlung auf 180° erhitzt. Die ASZ. sank dabei auf 10. Auch davon stellte ich eine 20%ige Lösung in Olivenöl her.

Das Ergebnis ist aus Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7.

ASZ. der angewandten Substanz . . 379	362	10
Einwirkungsdauer		
1/4 Stunde	+++	+++	++++
1/2 „	++	++	++++
1 „	++	++	++++
2 Stunden	++	++	++++
4 „	+	++	++++
8 „	−	+	++++
1 Tag	−	−	++++
14 Tage	−	−	+++

Während die Proben mit einem Zusatz von 20 % des stark aktiven Kondensproduktes gleich von Beginn an eine wachstumsschädigende Wirkung aufwiesen und das Wachstum nach spätestens einem Tage ganz aufhörte, zeigte die Probe, die das auf 180° erhitzte Kondensprodukt enthielt, noch nach 14 Tagen üppiges Wachstum.

Mikrobiologischer Versuch mit fortlaufend bei 100° oxydiertem Ölsäureäthylester.

Um die Frage zu entscheiden, ob in erster Linie der Gehalt an aktivem Sauerstoff oder der Gehalt an Spaltprodukten für die wachstumsschädigende und abtötende Wirkung verantwortlich zu machen sei, war es nötig, Ölsäureäthylester solange bei 100° zu oxydieren, bis der Gehalt an aktivem Sauerstoff wieder einen Wert erreicht hatte, der z. B. dem Wert nach zwei Stunden entsprach.

Das Ergebnis ist aus Tabelle 8 zu ersehen.

Tabelle 8.

Dauer der Oxydation des Esters	ASZ.	PoZ.	SZ.	Einwirkungsdauer							
				½ Stde.	1 Stde.	2 Stdn.	4 Stdn.	8 Stdn.	1 Tag	2 Tage	3 Tage
4 Stdn.	175	90	8	++++	++++	++++	+++	++	+	–	–
8 „	375	182	10	++++	++++	++	–	–	–	–	–
12 „	475	210	12	++++	++++	+	–	–	–	–	–
16 „	550	245	16	+++	++	+	–	–	–	–	–
20 „	450	200	22	+++	++	+	–	–	–	–	–
24 „	360	175	28	++++	+++	++	–	–	–	–	–
28 „	300	140	35	++++	++++	++	+	–	–	–	–
32 „	260	125	44	++++	++++	+++	+	–	–	–	–
40 „	170	95	52	++++	++++	+++	++	++	+	–	–
44 „	140	65	60	++++	++++	++++	++++	+++	++	+	–

Aus dieser Zusammenstellung geht klar hervor, daß die wachstumsschädigende und abtötende Wirkung von dem Gehalt an aktivem bzw. peroxydischem Sauerstoff des oxydierten Esters abhängig ist. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um ein erst an-

oxydiertes Öl handelt oder ob der Gehalt an aktivem Sauerstoff infolge Zerfalls schon wieder abgenommen hat. Irgend eine Parallelität mit der Säurezahl, die als Maßstab für die entstandenen Spaltprodukte dienen kann, ist nicht festzustellen.

Mikrobiologischer Versuch mit dem fortlaufend bei 100° oxydierten Ricinolsäureäthylester.

Dieser Versuch wurde in der gleichen Weise ausgeführt wie der entsprechende Versuch mit Ölsäureäthylester.

Die Tabelle 9 vermittelt das Ergebnis.

Tabelle 9.

Oxydationsdauer des Esters	ASZ.	PoZ.	SZ.	Einwirkungsdauer				
				½ Stunde	1 Stunde	2 Stunden	4 Stunden	8 Stunden
4 Stdn.	170	105	4	++++	+++	+	–	–
8 „	220	116	5	+++	++	–	–	–
12 „	240	125	8	+++	+	–	–	–
16 „	255	145	10	++	+	–	–	–
20 „	230	130	15	++	+	–	–	–
24 „	210	115	18	+++	++	–	–	–
28 „	200	105	22	+++	++	–	–	–
32 „	190	100	24	+++	++	–	–	–
40 „	160	90	30	++++	+++	+	–	–
44 „	104	55	36	++++	+++	++	+	–

Auch beim oxydierten Ricinolsäureäthylester ist zweifelsohne eine Übereinstimmung zwischen der wachstumsschädigenden Wirkung bzw. der Abtötungszeit und dem Gehalt an aktivem Sauerstoff bzw. dem Peroxydsauerstoff zu beobachten.

Mikrobiologischer Versuch mit fortlaufend bei 100° oxydiertem Leinölsäureäthylester.

Folgende Tabelle veranschaulicht das Ergebnis dieses Versuches, der auf die gleiche Weise durchgeführt wurde, wie die Versuche mit Ölsäure- und Ricinolsäureäthylester.

Tabelle 10.

Oxydationsdauer des Esters	ASZ.	PoZ.	Einwirkungsdauer						
			$^1/_2$ Stunde	1 Stunde	2 Stdn.	4 Stdn.	8 Stdn.	1 Tag	2 Tage
4 Stdn.	119	85	++++	+++	+++	+++	+++	++	–
8 „	175	130	++++	+++	+++	++	++	+	–
12 „	190	135	++++	+++	++	++	–	–	–
22 „	225	150	++++	++	++	–	–	–	–
30 „	215	135	++++	++	++	+	–	–	–
34 „	239	137	++++	++	+	–	–	–	–
38 „	222	127	++++	+++	++	++	–	–	–
56 „	200	105	++++	+++	+++	++	+	–	–
62 „	184	99	++++	+++	+++	+++	++	+	–
78 „	126	80	++++	+++	+++	+++	++	+	–

Das Versuchsergebnis des oxydierten Leinölsäureäthylesters, der auf seine wachstumsschädigende und abtötende Wirkung gegenüber A. niger geprüft worden war, stimmt mit den bisherigen Ergebnissen überein, indem auch hier die abtötende Wirkung parallel mit der ASZ. und der PoZ. geht.

Lebenslauf.

Am 1. Oktober 1910 wurde ich als Sohn des Dr. iur. Fritz Conradin in Chur (Schweiz) geboren. Ich besuchte sechs Jahre die Primarschule, daran anschießend sieben Jahre die Kantonsschule (Realgymnasium). Im Juli 1930 erhielt ich das Reifezeugnis. Im Herbst desselben Jahres schrieb ich mich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich in der Abteilung für Chemie ein. Das erste Vordiplom bestand ich am 28. Oktober 1932. Im Frühling 1935 immatrikulierte ich mich an der Universität zu Berlin und bestand im November 1936 den zweiten Teil des Verbandsexamens.

Belegt hatte ich u. a. bei den Herren Ruzicka, Treadwell, Baur, Fierz, Niggli, Schlenk und Leuchs.

Im Sommer 1934 war ich drei Monate in der Volontärfärberei der I.G. in Leverkusen und Höchst tätig.

Zwei Semester meiner Studienzeit versäumte ich durch die Erfüllung meiner militärischen Dienstpflicht.

Seit Januar 1937 war ich bei Herrn Prof. Dr. Dr. Th. Sabalitschka tätig, unter dessen Leitung ich vorliegende Arbeit ausführte.

Fritz Conradin.